N° d'ordre :
87

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROGER PHILIP

1re THÈSE. — PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET STRUCTURE DES COUCHES MINCES MÉTALLIQUES; INFLUENCE DE LA VITESSE DE FORMATION.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juillet 1960 devant la Commission d'examen.

MM. P. ROUARD..... *Président.*
CH. FEHRENBACH.
C. JAUSSERAN..... *Examinateurs.*
CH. BOUHET.....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

N° d'ordre :
87

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROGER PHILIP

1re **THÈSE.** — PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET STRUCTURE DES COUCHES MINCES MÉTALLIQUES; INFLUENCE DE LA VITESSE DE FORMATION.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juillet 1960 devant la Commission d'examen.

MM. P. ROUARD..... *Président.*
CH. FEHRENBACH. }
C. JAUSSERAN..... } *Examinateurs.*
CH. BOUHET..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE
FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur : M. F. MARTY
Maître de Conférences de Mathématiques
(14 juin 1940)

Doyens honoraires : MM. MARCHAUD, TRAYNARD, CORROY, CHOUX

Professeurs honoraires : MM. J. MARCHAND, E. TRAYNARD, J. PÉRÈS, G. PETIT, J. BOSLER, A. TIAN, L. MARGAILLAN.

Doyen : M. P. ROUARD

Assesseur : M. P. CHOUX

Secrétaire principal : M. C. MOYNAULT

Professeurs :

MM.	G. CORROY	Géologie et Minéralogie.
	P. CHOUX	Botanique générale.
	R. CERIGHELLI	Agronomie tropicale.
	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides.
	P. ROUARD	Physique générale.
	P. DESNUELLE	Chimie biologique.
	M. ABELOOS	Zoologie générale.
	R. MÉRIGOUX	Physique industrielle.
	P. VINCENSINI	Calcul différentiel et intégral.
	E. CALVET	Chimie générale.
	C. FEHRENBACH	Astronomie.
	A. FAVRE	Mécanique statistique de l'atmosphère.
	H. CABANNES	Mécanique rationnelle.
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle.
	J.-M. PÉRÈS	Océanographie biologique.
	G. CARPENI	Chimie (M. P. C.).
	C. JAUSSERAN	Physique (M. P. C.).
	R. MOLINIER	Biologie végétale.
	Y. DOUCET	Physique (M. P. C.).
	J. M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique.
	P. COTTON	Électronique.
	J. METZGER	Chimie (S. P. C. N.).
	J. TIMON-DAVID	Biologie animale (S. P. C. N.).
	L. FOURÈS	Mathématiques.
	D. MALÉ	Physique.
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Professeurs sans Chaire :

MM.	M. Naudet	Chimie des corps gras.
	C. Gouvernet	Géologie appliquée.
	L. Savidan	Chimie (P. C. B.).
	F. Nahon	Mathématiques (M. P. C.).
	D. Kastler	Physique théorique.

Maîtres de Conférences :

Mlles	C. Clarion	Mécanique des fluides.
MM.	R. Amar	Biologie animale (P. C. B.).
	P. Bousquet	Physique (S. P. C. N.).
	A. Julg	Chimie théorique.
	J. Paillard	Psycho-physiologie.
	P. Pesteil	Physique (P. C. B.).
	S. Wachs	Mathématiques générales (Institut de Nice).
	J. Chouteau	Physiologie animale.
	A. Visconti	Physique théorique.
	J. Lefebvre	Chimie (M. P. C.).
	L. Deveze	Biologie marine.
Mme	S. Taxy	Géologie.
M.	M. Blanchard	Mathématiques.
Mme	M. L. Furnestin	Biologie animale.
MM.	M. Bertrand	Chimie (S. P. C. N.).
	J. Trompette	Physique (S. P. C. N.).

Chargés de Conférences :

MM.	B. Gouzon	Physiologie.
	J. Morin	Neurophysiologie.
	V. Charlier de Chilly	Mathématiques.
	L. Gaffier	Botanique.
Mlle	H. Gavini	Psycho-physiologie.
MM.	P. Jean	Physique.
	J. Senez	Chimie biologique.
Mme	M. Cotton	Mathématiques.
MM.	J. Blanc	Géologie.
	H. Gastaut	Neurophysiologie.
	F. Borel	Mathématiques.
Mlle	S. Gueirard	Pétrographie.
MM.	M. Bézaguet	Chimie.
	Roger Molinier	Biologie végétale.
	J. Ricard	Physiologie végétale.
Mme	D. Schachter	Écologie terrestre et limnique.
Mlle	R. Chandebois	Biologie générale.
Mme	Mattei	Botanique.
Mlles	Lagarde	Chimie générale.
	F. Catzigras	Géologie.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547027_0035

A MES PARENTS ET BEAUX-PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

A Monsieur le Doyen Pierre ROUARD
Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

Hommage de profonde gratitude.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET STRUCTURE DES COUCHES MINCES MÉTALLIQUES INFLUENCE DE LA VITESSE DE FORMATION [1]

Par Roger PHILIP

INTRODUCTION

L'étude des propriétés optiques des couches minces métalliques a déjà été abordée par de nombreux chercheurs. Bien peu cependant ont pu déduire de leurs mesures les constantes optiques de ces couches. Dans ce domaine la seule méthode valable, comme l'ont montré récemment D. Malé et H. Schopper (15) (33) consiste à déterminer simultanément les constantes optiques et l'épaisseur du métal. Toutes les déterminations de constantes optiques de couches métalliques minces antérieures aux travaux de ces deux auteurs sont donc pratiquement à reprendre.

Depuis lors, peu d'auteurs ont cherché à déterminer, pour un métal et une radiation donnés, les constantes optiques en fonction de l'épaisseur de la couche mince et il n'existe pratiquement pas d'étude systématique des variations de ces constantes, pour une épaisseur donnée, en fonction de la longueur d'onde utilisée. De plus, les mesures des variations de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit sur une couche métallique ont été le plus souvent négligées.

La comparaison des résultats obtenus, pour les facteurs de réflexion et de transmission en particulier, par les divers auteurs utilisant un même métal, est généralement assez décevante. On sait à présent que des variations de structure, des altérations chimiques plus ou moins profondes de ces couches, c'est-à-dire en fait des conditions de vaporisation ou d'étude différentes, sont responsables de ces écarts. O. S. Heavens (8) dénombre une douzaine de paramètres permettant de caracté-

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Marseille pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 2 juillet 1960 devant la Commission d'examen.

riser les conditions de projection d'un métal. On peut dès lors penser qu'il ne sert à rien de vouloir dresser des tables de constantes optiques d'un métal en couches minces. En réalité, l'ensemble de ce travail montre qu'il n'en est rien. Il suffit de préciser convenablement les conditions de formation des couches pour que leurs propriétés deviennent parfaitement reproductibles ; c'est ce que j'ai pu maintes fois vérifier [1].

Pour limiter l'action mécanique ou chimique de l'air sur les couches étudiées, j'ai réalisé et mis au point un appareil permettant l'étude de ces couches sous le vide même qui a servi à les obtenir. Actuellement cet appareil est le seul (à ma connaissance) permettant non seulement l'étude sous vide des facteurs de réflexion et de transmission, mais aussi celle des variations de phase lorsqu'une onde lumineuse se réfléchit sur une couche métallique. Il comporte en particulier un dispositif de réglage sous vide d'un étalon de Perot-Fabry.

En définitive, je me suis proposé :

— 1° d'étudier dans l'air, sous incidence normale, les propriétés optiques de l'or et de l'argent en couches minces, pour des conditions de préparation précises et reproductibles ; de déterminer les constantes de ces couches de façon systématique pour un grand nombre d'épaisseurs et de longueurs d'onde ; d'étudier en particulier l'argent au voisinage de la bande de transparence de ce métal (3 100-3 200 Å) ;

— 2° de préciser, en utilisant une théorie due à E. David (4), la structure des couches très minces d'argent ;

— 3° de montrer l'influence, parfois très grande, de la vitesse de formation des couches sur leurs propriétés optiques ;

— 4° d'étudier les variations des propriétés optiques d'un métal particulièrement inaltérable : l'or, sous la seule action mécanique de l'air, en mesurant les propriétés optiques de couches d'or, d'abord sous le vide même sous lequel elles ont été préparées, puis à l'air.

Ce travail a été fait au laboratoire de physique générale de la Faculté des Sciences de Marseille, sous la direction de M. P. Rouard auquel j'exprime toute ma reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier MM. D. Malé, P. Bousquet, J. Trompette et R. Rivoira ainsi que tous ceux qui ont bien voulu m'apporter leur aide au cours de ce travail.

[1] Certaines de ces conditions ne sont d'ailleurs pas formellement précisées ici par un nombre. Elles restent cependant constantes d'une expérience à l'autre parce que l'appareillage utilisé reste le même. Une description convenable de cet appareillage doit donc permettre de définir ces diverses conditions de façon suffisamment approchée pour que les expériences deviennent reproductibles.

PREMIÈRE PARTIE : THÉORIE

I. — Formules classiques déduites de la théorie électromagnétique de la lumière.

De nombreux auteurs ont établi ou rappelé les formules donnant l'amplitude et la phase de la lumière transmise ou réfléchie normalement par une lame mince homogène, isotrope, à faces planes et parallèles. Je n'y reviendrai donc pas et je me servirai simplement de ces formules en utilisant les notations indiquées par P. Rouard (28).

II. — Théorie corpusculaire des couches minces.

J. C. Maxwell-Garnett (16) a essayé d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus pour les constantes optiques des couches minces métalliques. Il admet que ces couches sont constituées par des particules sphériques, réparties dans les trois dimensions de l'espace et qu'à l'intérieur de ces particules l'indice complexe du métal ($n = \nu - j\varkappa$) est égal à celui du métal massif. Cette théorie conduit malheureusement à des résultats qui ne sont pas toujours vérifiés par l'expérience (33).

D'autres théories, dues en particulier à K. Försterling (7) et E. David (4), ont été élaborées par la suite. J'ai utilisé celle de E. David. Cet auteur envisage l'existence à l'intérieur de la couche, de résonateurs élémentaires dont les fréquences propres sont principalement situées dans l'infrarouge et le rouge. Ces résonateurs vibrent sous l'action du champ périodique de l'onde lumineuse incidente. C'est l'action combinée de tous ces résonateurs qui détermine les constantes optiques de la couche métallique.

D'après cette théorie, les couches métalliques très minces (épaisseur inférieure à 5 mμ) sont constituées par des cristallites répartis suivant deux dimensions. Ces cristallites vibrent sous l'action du champ périodique de l'onde lumineuse. Pour étudier les oscillations électriques de ces « grains », il faut leur attribuer une forme géométrique particulière. Dans leur théorie Maxwell-Garnett et Försterling ont d'abord supposé que ces cristallites étaient sphériques. Cette hypothèse trop particulière n'est pas toujours vérifiée par l'expérience ; David suppose que ce sont des ellipsoïdes de révolution qui ont toujours un axe « a » perpendiculaire au plan du support et par suite un axe « b » parallèle à ce plan. L'axe de révolution peut être soit a, soit b. A l'intérieur de chaque cristallite, on suppose que les constantes du métal sont celles du métal massif. Chaque cristallite a une constante diélectrique égale à :

$$\varepsilon_i = \nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - 2j\nu_\infty\varkappa_\infty$$

et baigne dans un milieu de constante diélectrique moyenne égale à :

$$\varepsilon_a = \frac{1}{2}\left(n_3^2 + n_1^2\right)$$

où :

ν_x et $\varkappa_x$ sont les constantes optiques du métal massif.
n_3 = indice de réfraction du support transparent.
n_1 = indice de réfraction de l'air.

Il est nécessaire de supposer que diverses formes d'ellipsoïdes existent simultanément dans la couche. Il peut y avoir en particulier des ellipsoïdes aplatis en forme de disques, effilés en forme d'aiguilles, ou même de véritables sphères.

Cette théorie ne peut être vérifiée qu'avec des couches très lacunaires et d'épaisseur très faible (inférieure à 5 mμ). Les actions mutuelles des cristallites peuvent alors être négligées et on montre que seul intervient le champ périodique $\vec{E}$ de l'onde lumineuse.

On peut assimiler ces cristallites à des dipôles. Le déplacement diélectrique additionnel $\vec{D}$ produit par un de ces dipôles se calcule à partir de la relation générale :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$$

où $\vec{P}$ moment total induit par unité de volume est relié à la polarisabilité α de la molécule par la relation :

$$\vec{P} = \alpha\vec{E}.$$

David calcule l'expression du déplacement diélectrique additionnel total rapporté à l'unité de volume du métal et il en déduit :

$$(\nu - j\varkappa)^2 - \varepsilon_a = \int_0^1 \frac{g(f)\,(\varepsilon_i - \varepsilon_a)}{1 + \dfrac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} f}\, df. \qquad (1)$$

f est une fonction de $\frac{b}{a}$; sa variation est représentée d'après David par les courbes de la figure 1. On voit que f varie dans le cas le plus général de 0 à 1.

$g(f)$ est une fonction donnant pour chaque couche la répartition statistique des ellipsoïdes en fonction de f ; $g(f)df$ représente le volume des ellipsoïdes contenus dans l'intervalle df.

La courbe en trait plein correspond au cas où « a » est axe de révolution.

La courbe en traits discontinus correspond au cas où « b » est axe de révolution. David pose :

$$\int_0^1 g(f)df = 1$$

parce qu'il prend comme unité de volume le volume total du métal contenu dans la couche. Je montrerai expérimentalement qu'en réalité la valeur de cette intégrale est différente de l'unité. Cette valeur permet de fixer l'ordre de grandeur du coefficient de remplissage de la couche. Ce coefficient représente le rapport entre le volume réellement occupé par le métal et le volume total de la couche.

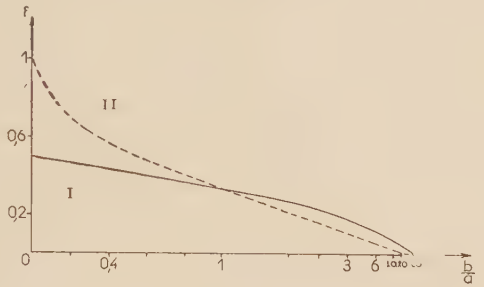


Fig. 1.

En égalant entre elles les parties réelles et les parties imaginaires de l'équation (1) on en déduit :

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon^a = \int_0^1 \varepsilon_a . g(f) \frac{A\varepsilon_a + f(A^2 + B^2)}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2} df \qquad (2)$$

$$2\nu\varkappa = \int_0^1 g(f) \frac{B\varepsilon_a^2 df}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2} \qquad (3)$$

En posant :

$$\begin{cases} A = \nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - \varepsilon_a \\ B = 2\nu_\infty \varkappa_\infty . \end{cases}$$

L'équation (3) permet de calculer, pour une couche donnée, la répartition statistique $g(f)$ des cristallites suivant les diverses valeurs possibles de f. On trace pour cela les courbes :

$$E(f) = \frac{1}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2}$$

pour plusieurs radiations du spectre visible et du proche infrarouge (fig. 2).

Chacune de ces courbes est analogue à une courbe de résonance. Les maximums se produisent pour chaque radiation pour la valeur :

$$f_1 = \frac{-A\varepsilon_a}{A^2 + B^2} . \qquad (4)$$

Pour une radiation donnée une légère variation de f (c'est-à-dire de $\frac{b}{a}$) au voisinage de la valeur f_1 de résonance amène une grande variation de E (fig. 2) tandis que $g(f)$ reste sensiblement constant. En effet, il est évident que dans une couche le nombre des ellipsoïdes de

rapport d'axes $\frac{b}{a}$ est sensiblement le même que celui des ellipsoïdes de rapport d'axes $\frac{b}{a} + \beta$ (β étant un nombre très petit). Au cours de cette variation de f au voisinage de la valeur f_1 de résonance on peut donc considérer $g(f)$ comme une constante. L'intégration de l'équation (3) est alors possible et donne :

$$\pi\varepsilon_a g(f_1) = 2\nu\varkappa_{(\lambda_1)} \qquad (5)$$

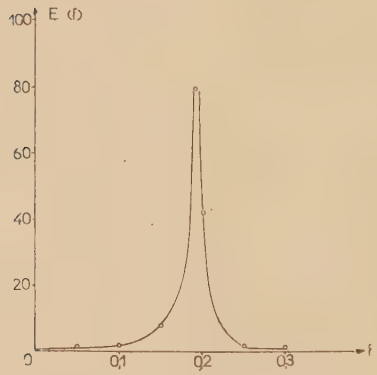


Fig. 2.

Si ν et $\varkappa$ sont connus, on en déduit la valeur correspondante de $g(f_1)$. Le même calcul est effectué pour plusieurs radiations de longueurs d'onde échelonnées dans le spectre visible et le proche infrarouge. Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe exprimant la variation de $g(f)$ en fonction de f. Cette courbe traduit, en fonction du rapport de leurs axes, la répartition des ellipsoïdes présents dans la couche considérée.

Réciproquement, connaissant *a priori* la répartition $g(f)$ des cristallites d'une couche mince, les équations (2) et (3) permettent par intégration de déterminer les constantes optiques de cette couche pour une radiation de longueur d'onde quelconque.

2e PARTIE : PRINCIPE DES MESURES MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES

1° **Mesure des facteurs de réflexion et de transmission.** — La couche mince à étudier est déposée sur l'une des faces d'une lame support en quartz taillée perpendiculairement à l'axe optique. Cette lame est légèrement prismatique de façon à séparer les faisceaux réfléchis sur chaque face. Pour mesurer les facteurs de réflexion côté air R, côté support R′ et de transmission T de la couche métallique, on compare les flux réfléchis et transmis par cette couche à ceux qui sont réfléchis et transmis par le support nu. J'ai suivi la méthode déjà décrite par de nombreux auteurs (15).

2° **Mesure des variations de phase.** — J'ai mesuré les variations de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit soit dans l'air sur le métal Δr, soit dans le support en quartz sur le métal $\Delta r'$. La méthode utilisée est classique (28). Elle consiste à comparer deux systèmes d'anneaux d'égale inclinaison obtenus par réflexion, l'un sur la couche métallique à étudier, l'autre sur le support non métallisé. On projette successivement suivant un diamètre, l'image de ces deux systèmes d'anneaux sur la fente d'un spectrographe. La variation de phase cherchée se déduit de la mesure des diamètres de ces anneaux pour chacune des radiations étudiées.

Pour la mesure de la variation de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur le support, il y a lieu de distinguer, comme on l'a déjà fait remarquer (28), la variation de phase, apparente, relative ou absolue. Les courbes présentées ci-après se rapporteront toujours à la variation de phase relative. Dans tout ce qui suit la variation de phase sera exprimée non en unités d'angle, mais en fraction de longueurs d'onde de la différence de marche qui lui correspond. On aura ainsi un résultat plus concret.

3° **Détermination simultanée des constantes optiques et de l'épaisseur d'une couche métallique.** — La théorie électromagnétique de la lumière (28) permet de calculer les valeurs de R, R', T, Δr, $\Delta r'$, Δt d'une couche mince déposée sur un support transparent en fonction de son indice de réfraction n, de son indice d'extinction $\varkappa$ et de son épaisseur e. Malheureusement ces équations sont transcendantes et ne peuvent servir à déterminer réciproquement n, $\varkappa$ et e à partir des valeurs de R, R', T, Δr, $\Delta r'$, Δt. On peut résoudre ce problème au moyen de quelques approximations comme l'a fait Schopper. On peut aussi employer une méthode graphique comme l'a fait D. Malé.

La méthode de Schopper exige la mesure de R, R', T et des trois changements de phase correspondants. Elle est difficile et délicate à employer. Aussi ai-je préféré utiliser la méthode de Malé (15). L'épaisseur obtenue par cette méthode est appelée *épaisseur équivalente* e_e de la couche [1]. L'épaisseur « massique » e_m est celle qu'on obtient par pesée du métal déposé sur une surface connue.

3e PARTIE : APPAREILS UTILISÉS

J'ai utilisé deux groupes d'appareils distincts : l'un destiné aux mesures faites dans l'air, l'autre destiné aux mesures faites sous vide ; je décrirai surtout le deuxième.

[1] On l'appelle aussi épaisseur optiquement efficace.

I. — Appareillage utilisé pour les mesures faites dans l'air.

1° **Préparation des couches minces.** — Elles sont obtenues par vaporisation thermique sous une pression voisine de 10^{-5} mm de mercure. L'appareil à vide a déjà été décrit par D. Malé (15).

La projection est toujours effectuée sur des lames en quartz taillées perpendiculairement à l'axe et placées au-dessus du creuset. La distance lame-creuset est de 20 cm. On effectue la métallisation simultanément sur deux lames de quartz nettoyées par voie chimique d'abord (acide, base, rinçage) puis sous la cloche à vide par nettoyage ionique. L'une de ces lames, légèrement prismatique, est une lame d'étalon de Perot-Fabry; l'autre est à faces aussi planes et parallèles que possible. La première sert aux mesures de T, R, R', Δr la deuxième sert uniquement à mesurer $\Delta r'$. Devant ces deux lames, placées côte à côte, peut tourner un disque, genre disque de Talbot; ce disque permet d'obtenir simultanément au cours d'une seule vaporisation, donc dans des conditions identiques, plusieurs couches métalliques (ici 6 à 9) d'épaisseurs « massiques » croissant en progression arithmétique. Des caches convenablement placés contre ces lames permettent d'obtenir sur chacune d'elles des régions non métallisées nécessaires aux diverses mesures. Une lamelle couvre-objet de microscope est placée à côté de ces deux lames de quartz et sert à déterminer l'épaisseur « massique » de la couche la plus épaisse.

On fait toujours rentrer l'air sous la cloche deux heures environ après la fin de la vaporisation. La couche métallique peut ainsi se refroidir et évoluer sous vide avant le début des mesures.

2° **Mesures des facteurs de réflexion et de transmission.** — Le spectrophotomètre utilisé est analogue à celui décrit par D. Malé (15).

Le récepteur que j'ai employé est une cellule à multiplicateurs d'électrons R. C. A. type 1P 28 à 9 étages, utilisée suivant une technique mise au point par F. Lenouvel (12). Le courant de sortie est envoyé dans un galvanomètre très sensible, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un shunt.

La source de courant alimentant la cellule doit être très bien stabilisée. La boîte d'alimentation utilisée a été construite suivant le principe indiqué par Lallemand (11) et appliqué par Lenouvel (12). Elle est stabilisée par des lampes fer-hydrogène, un montage en pentode et, à la sortie, par une chaîne de lampes au néon, stabilisatrices de tension.

J'ai employé pour les mesures dans l'infrarouge une cellule photorésistante au sulfure de plomb. Le signal de sortie était alors envoyé dans un spectrophotomètre enregistreur Lérès qui permet des enregistrements en fonction de la longueur d'onde.

3° **Mesures des variations de phase.** — Le montage utilisé est analogue à celui décrit par P. Rouard (28).

II. — Appareillage utilisé pour les mesures faites sous vide.

1° **Appareillage mécanique pour effectuer les mesures sous vide.** — L'appareil à vide comprend encore une pompe primaire à palettes à fort débit (450 litres à la minute) et une pompe à diffusion d'huile pouvant être utilisée avec un piège à air liquide. Le vide est fait sous un manchon métallique cylindrique de 50 cm de diamètre et

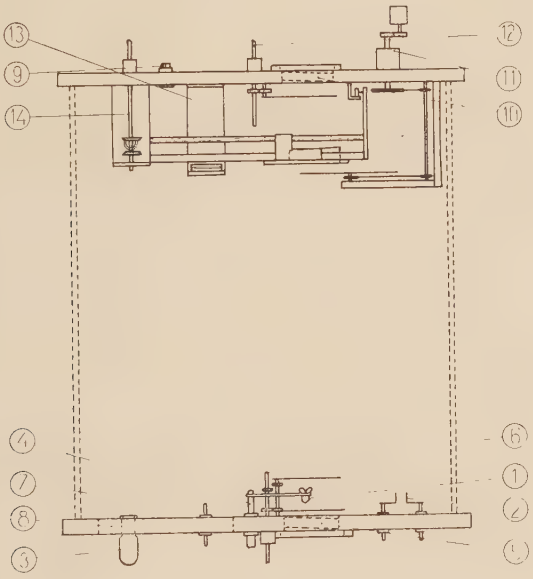


Fig. 3.

(1) Creuset. — (2) Bornes H. T. pour le nettoyage ionique. — (3) Jauge à ionisation. (4) Bornes B. T. pour le chauffage du creuset. — (5) et (10) Hublots en quartz pour le passage des faisceaux lumineux. — (6) Passage à vide tournant et coulissant pour la manœuvre des divers écrans ou la rotation de la cible d'un canon à électrons du type indiqué par Jacquinot (10). — (7) Bornes H. T. pour le canon à électrons. — (8) Orifice du système de pompage. — (9) Commande d'entrée d'air. — (11) Moteur et passage à vide tournant pour manœuvrer un disque de Talbot placé à 30 cm du creuset. — (12) Passage à vide tournant et coulissant servant de tournevis. — (13) Support en L sur lequel reposent la 2e lame non métallisée de l'étalon de Perot-Fabry et ses cales, durant la métallisation. — (14) Commande d'un chariot mobile dans 2 directions perpendiculaires. Sur ce chariot se trouvent les deux lames métallisées et les diverses vis de réglage qu'on peut ainsi amener sous le tournevis.

de 50 cm de hauteur. Ce manchon comporte deux hublots de grand diamètre permettant d'éclairer et de voir l'appareillage intérieur fixé aux deux platines limitant le manchon métallique.

Cet appareillage a déjà été décrit en détail (26). Je me bornerai donc ici à en présenter un schéma (fig. 3), avec les parties essentielles.

2° **Description du montage optique** (fig. 4).

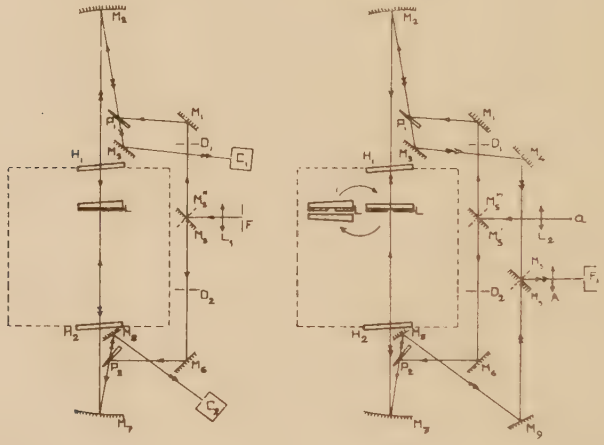


Fig. 4.

F : Fente de sortie d'un monochromateur. — « *a* » : Arc à vapeurs de mercure-cadmium. — M : Miroir plan pouvant occuper les positions M_s et M_s'' pour les mesures de R, R′ et T et les positions M_s' et M_s''' pour les mesures de Δr et $\Delta r'$. — D_1, D_2 : Diaphragmes. — L_1, L_2 : Lentilles formant l'image de F (ou de « *a* ») sur D_1 ou D_2. — M_2, M_7 : Miroirs concaves. — M_1, M_3, M_4, M_5, M_6, M_8, M_9 : Miroirs plans. — P_1, P_2 : Lames prismatiques en silice. — L : Lame métallique à étudier en incidence normale.

On a par construction :

$$\left.\begin{array}{l}\text{chemin optique } D_1M_2 = \text{chemin optique } M_2L = 2f\\ \text{chemin optique } D_2M_7 = \text{chemin optique } M_7L = 2f\end{array}\right\}$$

f : Distance focale des deux miroirs concaves.

C_1, C_2 : Cellules à multiplicateurs d'électrons R. C. A. type IP 28.

F_1 : Fente d'un spectrographe.

A : Lentille achromatique quartz-fluorine projetant sur F_1 l'image des anneaux d'égale inclinaison formés dans le plan focal du miroir concave M_2 (ou M_7).

4e PARTIE : RÉSULTATS

I. — Étude systématique des propriétés optiques de couches minces d'or et d'argent en fonction de leur épaisseur. Structure des couches minces d'argent.

A) Argent.

1° **Mesure de la variation de phase à la réflexion côté air Δr.** — J'ai effectué ces mesures à l'air sur une quinzaine de lames d'argent. Le creuset était en molybdène et la vitesse de formation des couches de 2 mμ à la minute.

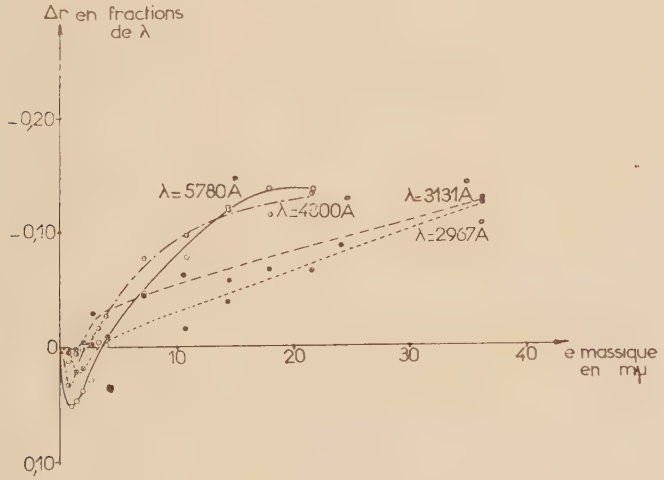


Fig. 5.

Il n'y a eu jusqu'à présent que fort peu de mesures systématiques de variations de phase faites dans un large domaine spectral (6) (9) (14) (28). La plupart d'entre elles ont d'ailleurs été faites dans le spectre visible seulement. J'ai donc étudié ces variations de phase pour quelques radiations de longueurs d'onde comprises entre 2 967 Å et 5 780 Å. Les courbes de la figure 5 représentent pour quelques radiations les

variations du changement de phase relatif, tel qu'il a été défini plus haut, en fonction de l'épaisseur massique des couches.

La variation de phase relative Δr commence généralement par être une avance pour des couches d'épaisseurs inférieures à 4 mμ ; elle est ensuite toujours un retard. L'épaisseur pour laquelle Δr passe de l'avance au retard semble diminuer avec la longueur d'onde. Elle est de 4 mμ pour la radiation de longueur d'onde 5 780 Å ; de 2 mμ pour λ = 4 800 Å ; et à peine de 1 mμ pour λ = 3 130 Å. Cette épaisseur semble à nouveau augmenter pour des longueurs d'onde inférieures à 3 200 Å ; elle est en effet de 3 mμ pour λ = 2 967 Å. Les courbes ci-jointes ne présentent apparemment aucune oscillation. Certains auteurs (14) ont trouvé de telles oscillations pour d'autres métaux.

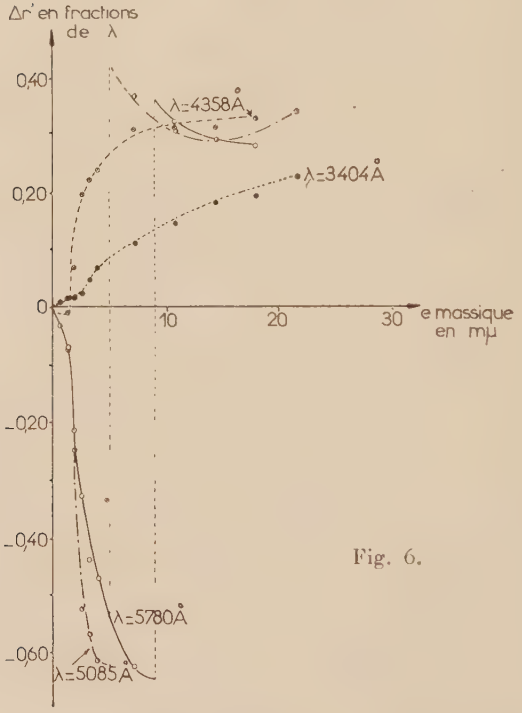


Fig. 6.

L'épaisseur *équivalente* de ces couches ayant été calculée comme il a été indiqué, j'ai pu tracer les courbes représentant la variation de phase Δr en fonction de cette épaisseur équivalente et non plus de l'épaisseur massique. La correction d'épaisseur $-\frac{2e}{\lambda}$, doit alors être calculée avec cette épaisseur équivalente. Les courbes obtenues avec ces deux systèmes d'épaisseurs ont sensiblement la même allure générale.

2° **Mesure de la variation de phase à la réflexion côté support $\Delta r'$.** — J'ai effectué ces mesures sur des couches métalliques préparées en même temps et sous le même vide que celles utilisées précédemment. Les résultats obtenus sont résumés par les courbes de la figure 6. Ces courbes peuvent encore être tracées, soit en fonction de

l'épaisseur massique, soit en fonction de l'épaisseur équivalente. Elles présentent dans les deux cas la même allure générale.

Un saut de phase de 2π apparaît nettement pour les radiations de longueurs d'onde 5 780 Å, 5 461 Å, 5 085 Å, 4 800 Å. Ce saut de phase se produit pour des épaisseurs massiques qui varient, suivant la longueur d'onde, de 3 à 9 mμ. La variation de phase est alors d'abord un retard qui augmente très rapidement avec l'épaisseur, puis elle devient brusquement une avance. Un minimum de l'avance de phase apparaît très nettement pour les radiations de longueurs d'onde 5 085 Å et 4 800 Å. P. Rouard a expliqué théoriquement, après l'avoir découvert expérimentalement, le mécanisme de ce saut de phase (29).

Pour les radiations de longueurs d'onde inférieures ou égales à 4 358 Å, le saut de phase de 2π n'a pas pu être mis en évidence expérimentalement ; P. Rouard (28) et R. C. Faust (6) arrivent aux mêmes conclusions.

3° **Détermination des constantes optiques.** — Les mesures de variations de phase indiquées ci dessus, ont été complétées par les mesures des facteurs de transmission T et de réflexion R et R′ effectuées par J. Trompette sur ces mêmes couches métalliques. Toutes ces mesures ont débuté 48 heures après la fin de la vaporisation. Les couches sont ainsi suffisamment stables et les mesures peuvent se poursuivre sans inconvénient durant plusieurs jours. L'ensemble de ces résultats permet de déterminer simultanément, par la méthode de Malé, les constantes optiques n et $\varkappa$ et l'épaisseur équivalente de ces couches d'argent. Le tableau des résultats a déjà été publié (27).

Au voisinage de la bande de transparence de l'argent (pour $\lambda = 3\,261$ Å en particulier) il a été pratiquement impossible de déterminer par cette méthode les constantes optiques des couches les plus minces. Il est vrai que dans cette région toutes les valeurs expérimentales de R, R′, T, Δr et $\Delta r'$ varient, comme je le montrerai plus loin, très rapidement avec la longueur d'onde. Un soin tout particulier doit être pris pour effectuer ces mesures avec une longueur d'onde bien définie. Les chances d'erreur sont donc augmentées dans cette région spectrale. Les résultats obtenus montrent que les constantes de l'argent massif sont pratiquement atteintes pour des couches minces d'épaisseur égale à une trentaine de millimicrons. Le coefficient de remplissage $q = \frac{e\ \text{massique}}{e\ \text{équivalente}}$ est évidemment toujours inférieur à l'unité. Il est très faible pour les couches les plus minces qui sont aussi les plus lacunaires, il augmente lorsque l'épaisseur de la couche augmente et il tend vers l'unité dès que l'épaisseur massique atteint une trentaine de millimicrons.

Les courbes de la figure 7 donnent un exemple de la variation des indices n et $\varkappa$ de ces couches, en fonction de l'épaisseur massique. Lors-

que l'épaisseur de la couche diminue, ν tend vers 1 et $\varkappa$ tend vers 0. Pour les grandes longueurs d'onde on constate l'existence de maximums de ν et de $\varkappa$. Le maximum de ν est le plus aigu ; il se produit toujours pour une couche d'épaisseur massique inférieure à celle qui correspond au maximum de $\varkappa$. Toutes ces conclusions ont été établies théoriquement par D. Malé (15) et se trouvent ainsi vérifiées expérimentalement.

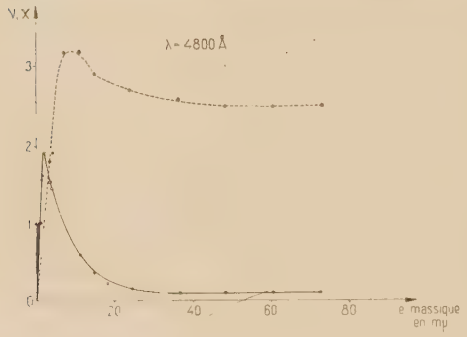


Fig. 7 (1).

4° **Précision des mesures.** — Les mesures de R, R′ et T se font couramment avec une erreur absolue de l'ordre de 0,002 à 0,003. Les mesures de variations de phase se font généralement à 4 ou 8 grades près, c'est-à-dire pour l'ordre d'interférence $\frac{\delta}{\lambda}$ avec une erreur absolue de 1 à 2 p. 100. La précision obtenue pour déterminer ν et $\varkappa$ est de l'ordre de 10 à 15 p. 100 en valeur absolue. Elle dépend non seulement de la précision des mesures, mais aussi du fait que les valeurs des indices ν et $\varkappa$ de la couche métallique peuvent être plus ou moins bien encadrées par les valeurs de ν et de $\varkappa$ choisies pour le tracé du réseau de courbes théoriques. Enfin, ces courbes théoriques sont tracées pour un support d'indice 1,56, c'est-à-dire, en fait, pour une seule longueur d'onde.

B) Or.

Les couches étudiées ici ont été obtenues dans des conditions analogues à celles signalées ci-dessus pour l'argent. La vitesse de formation était de 3 mμ à la minute.

1° **Mesure des facteurs de réflexion et de transmission.** — Le tableau des résultats obtenus a déjà été publié (23) Dans les conditions où j'ai opéré le coefficient de remplissage q tend plus rapidement vers l'unité pour l'argent que pour l'or, lorsque l'épaisseur de la couche augmente.

L'examen de ces résultats montre que les plus grandes variations des propriétés optiques des couches se produisent généralement pour des épaisseurs inférieures à une quinzaine de millimicrons. Je montrerai au

(1) *Erratum.* — Courbe en trait continu : $\nu = 1$ pour $e = 0$.

paragraphe 4 que ces variations, parfois brutales, s'expliquent par de non moins brusques changements des indices n et $\varkappa$ des couches. C'est en effet pour des couches d'épaisseurs inférieures à une quinzaine de millimicrons que se produisent le saut de phase de 2π et les plus notables variations de Δr. Les courbes (23), qui indiquent en particulier les variations de T et R en fonction de l'épaisseur de la couche, présentent elles aussi, pour ces mêmes épaisseurs, des variations de pente très nettes et parfois même un minimum relatif. Je montrerai plus loin que ce minimum de R peut être plus ou moins accusé suivant la vitesse de formation des couches. P. Rouard, D. Malé et J. Trompette (30) laissaient prévoir que l'existence du minimum de T était liée aux conditions de vaporisation du métal. Un minimum pratiquement nul de R′ se produit lui aussi pour ces mêmes épaisseurs. Il a lieu, comme l'ont montré

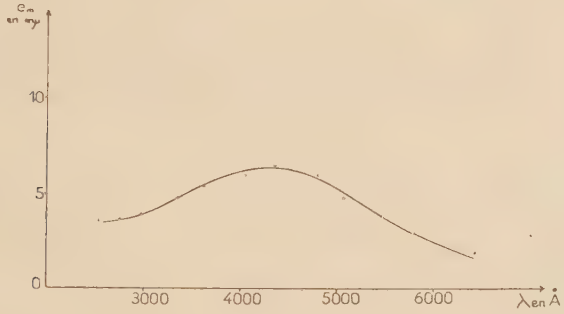


Fig. 8.

plusieurs auteurs, pour des couches d'or d'épaisseurs variables suivan la longueur d'onde utilisée. La figure 8 montre la variation de cette épaisseur en fonction de la longueur d'onde.

Dans les conditions où j'ai opéré et pour une longueur d'onde donnée, R est pratiquement toujours supérieur à R′, quelle que soit l'épaisseur de la couche métallique. Les courbes représentant les variations de R et R′ en fonction de l'épaisseur de la couche, présentent parfois un maximum. Le maximum de R se produit alors pour des épaisseurs d'or comprises entre 30 et 55 mμ ; celui de R′ pour des épaisseurs variant de 40 à 85 mμ. Ces maximums sont d'autant plus accusés que la longueur d'onde utilisée est plus courte. L'examen des résultats relatifs aux absorptions définies par les relations $A = I - R - T$ et $A' = I - R' - T$ montre que l'énergie absorbée par la couche mince d'or, lorsque la lumière la traverse en arrivant côté support, est plus grande que l'énergie absorbée par la couche lorsque la lumière y pénètre en arrivant côté air.

Pour des radiations de longueurs d'onde inférieures à 4 800 Å, A et A′ augmentent assez régulièrement lorsque l'épaisseur de la couche croît. Par contre, pour $\lambda = 6\,438$ Å en particulier, il peut arriver qu'une augmentation d'épaisseur de la couche métallique se traduise par une diminution des absorptions A et A′. Là aussi ces anomalies commencent à se produire pour des couches d'or d'épaisseurs voisines de 10 mμ et je montrerai que leur existence est encore liée à la vitesse de formation des couches.

Les résultats fournis par la relation de Wolter (38)

$$n_{air}'(1 - R' - T) = n_{support}(1 - R - T)$$

indiquent, pour chaque longueur d'onde, à partir de quelle épaisseur les mesures de phase sont indispensables à la détermination des constantes optiques de ces couches. C'est, par exemple, pour des épaisseurs inférieures à 30 ou 40 mμ pour $\lambda = 6\,438$ Å et pour des épaisseurs inférieures à 5 mμ pour $\lambda = 2\,536$ Å. On constate que la relation de Wolter est d'autant mieux vérifiée que l'épaisseur de la couche est plus petite et que, pour une épaisseur donnée, la longueur d'onde utilisée est plus grande.

2° **Mesure de la variation de phase à la réflexion côté air Δr.** — Comme pour l'argent la variation de phase Δr (24) commence par être une avance pour les couches les plus minces puis elle devient ensuite un retard (fig. 9). Aucun maximum de ce retard n'apparaît dans la limite des épaisseurs étudiées ici. Je montrerai plus loin que cela dépend aussi de la vitesse de formation des couches. L'épaisseur pour laquelle

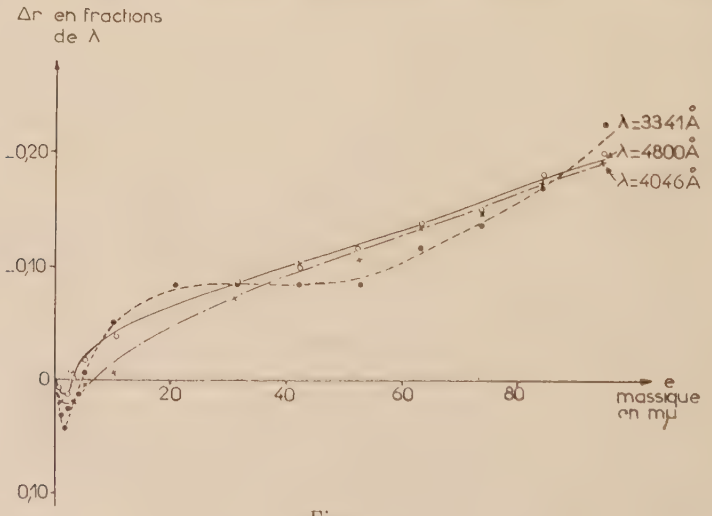


Fig. 9.

s'effectue le passage de l'avance au retard varie de 2 à 6 mμ. Pour la radiation de longueur d'onde 3 341 Å, Δr reste constant pour des épaisseurs comprises entre 20 et 50 mμ.

3° **Mesure de la variation de phase à la réflexion côté support $\Delta r'$.** (24) (fig. 10). — Pour les radiations de longueurs d'onde

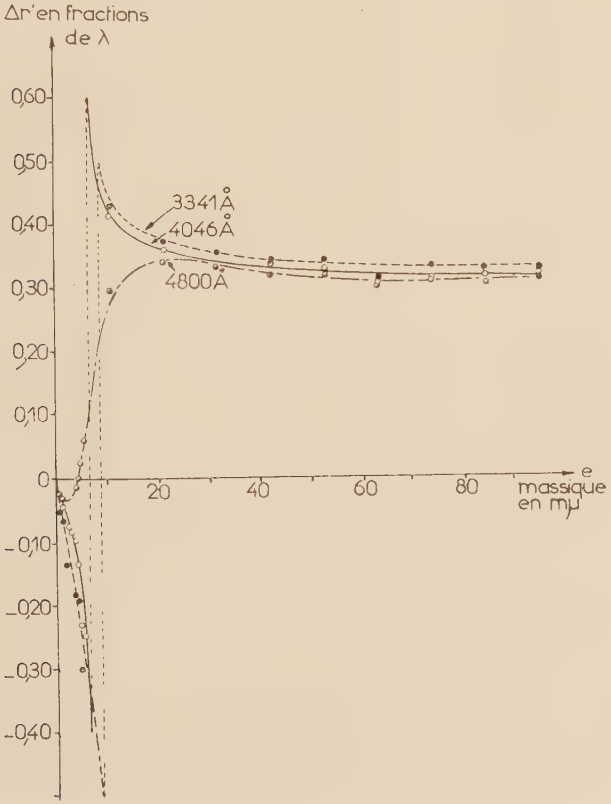


Fig. 10.

égale ou supérieures à 4 800 Å je n'ai pas pu mettre expérimentalement en évidence le saut de phase de 2π. Il apparaît par contre nettement pour les autres radiations. Pour l'argent j'ai pu faire, au début de ce chapitre, des constatations inverses bien qu'en parfait accord avec les résultats obtenus dans le spectre visible par P. Rouard et R. C. Faust. Cette opposition entre les résultats obtenus pour l'or et

pour l'argent n'est en fait qu'apparente. Je montrerai en effet dans les chapitres suivants que l'existence même du saut de phase est liée en particulier à la vitesse de formation des couches. P. Rouard (28) a lui aussi constaté il y a une vingtaine d'années une dualité dans les valeurs de $\Delta r'$ relatives à des couches d'or préparées par projection cathodique. Il a étudié, avec des radiations du spectre visible, deux séries de couches d'or préparées à deux ans d'intervalle. Pour l'une de ces séries il a mis en évidence le saut de phase tandis que pour l'autre il n'a pu y parvenir. Il a émis alors l'hypothèse que ces résultats divergents devaient être dus à des conditions de préparation ou à des stades d'évolution différents pour ces deux séries de couches. Je vérifierai expérimentalement cette hypothèse au chapitre III, paragraphe 6.

Les courbes ci-jointes montrent, que le saut de phase ait lieu ou non, que $\Delta r'$ tend, pour toutes les radiations étudiées, vers une valeur voisine de 0,32 à 0,34. Cette valeur semble d'ailleurs indépendante des conditions de préparation.

Contrairement à ce que j'ai trouvé pour l'argent il n'existe pour l'or, dans les conditions où j'ai opéré, aucun minimum de l'avance de phase $\Delta r'$.

4° **Détermination des constantes optiques.** — Les résultats obtenus ont déjà été publiés (24). L'allure générale des courbes est la même que pour l'argent.

Là encore, pour une longueur d'onde déterminée, les indices n et $\varkappa$ d'une couche d'or, d'épaisseur supérieure à 30 ou 40 $m\mu$ ne varient plus que très lentement lorsque l'épaisseur du métal augmente, tandis que le coefficient de remplissage tend vers 1. Pour les couches épaisses la valeur de l'indice d'extinction $\varkappa$ est toujours supérieure à celle de n, quelle que soit la radiation utilisée. Cependant la différence $\varkappa - n$ diminue sensiblement avec la longueur d'onde ; $\varkappa - n$ tend vers 0 lorsque λ se rapproche de 2 536 Å.

Que la relation de Wolter soit ou non vérifiée j'ai utilisé, pour déterminer ces constantes optiques, toutes les valeurs expérimentales obtenues pour R, R', T, Δr et $\Delta r'$. J'ai ainsi bénéficié de moyens de vérifications et j'ai pu constater alors que l'épaisseur équivalente déterminée pour chaque couche métallique, était sensiblement la même pour toutes les longueurs d'onde utilisées.

H. Schopper (34), à la suite de G. Bauer (2) a obtenu des épaisseurs variant légèrement avec la longueur d'onde. Il pense que cette légère variation pourrait s'expliquer par une faible hétérogénéité des couches. N'ayant rien constaté de semblable ici, tout au moins pour des radiations de longueurs d'onde inférieures à 5 461 Å, j'ai pris comme épaisseur et comme coefficient de remplissage la moyenne de ceux obtenus pour les diverses radiations.

Pour les quatre radiations de longueurs d'onde 6 438 Å, 5 780 Å,

2 753 Å et 2 536 Å je ne disposais d'aucune mesure de phase. J'ai utilisé dans ce cas, pour déterminer les constantes optiques des couches d'or, une méthode de Malé modifiée par J. Trompette (27).

J'ai vérifié, pour chaque longueur d'onde, l'exactitude des résultats trouvés. J'ai calculé, à partir des valeurs expérimentales de R, R', les indices ν et $\varkappa$ de la couche la plus épaisse (95 mμ) par les formules approchées ci-dessous rapportées par F. Abelès (1) :

$$\nu = \frac{n_2^2 - n_0^2}{2(n_2 B_2 - n_0 B_0)}$$

$$\varkappa^2 = 2n_0 B_0 \nu - (\nu^2 + n_0^2) = 2n_2 B_2 \nu - (\nu^2 + n_2^2)$$

où :

$$B_0 = \frac{1 + R}{1 - R}$$

$$B_2 = \frac{1 + R'}{1 - R'}$$

n_0 est l'indice de l'air et n_2 est l'indice de réfraction du support en quartz pour la radiation considérée.

Ces formules ne sont valables que pour des couches métalliques assez épaisses car $\frac{e}{\lambda}$ doit être suffisamment grand.

Le tableau I indique pour quelques longueurs d'onde les valeurs des indices ν et $\varkappa$ déterminés par ces 2 méthodes.

On constate que l'accord entre les deux méthodes est très satisfaisant pour les longueurs d'onde inférieures ou égale à 4 800 Å. Par contre,

TABLEAU I

λ . . .	2 536		2 753		2 967		3 341		4 046		4 358	
	ν	$\varkappa$	ν	$\varkappa$	ν	$\varkappa$	ν	$\varkappa$	ν	$\varkappa$	ν	$\varkappa$
Malé	0,95	1	0,90	1,10	1	1,15	1,1	1,2	1,1	1,35	0,95	1,25
Abelès	0,83	0,92	0,91	1,09	0,95	1,12	0,95	1,1	0,96	1,28	0,93	1,28

λ . . .	4 800		5,085		5 461		5 780		6 438	
	ν	$\varkappa$	ν	$\varkappa$	ν	$\varkappa$	ν	$\varkappa$	ν	$\varkappa$
Malé	0,90	1,20	0,75	1,50	0,65	2	0,5	1,95	0,60	2,70
Abelès	0,86	1,28	0,65	1,36	0,39	1,34	0,33	1,33	0,27	1,32

pour les radiations de longueurs d'onde 5 461 Å, 5 780 Å et 6 438 Å cet accord n'est plus du tout réalisé. L'application des formules approchées conduit alors à des épaisseurs *équivalentes* variant précisément avec la longueur d'onde et très différentes (140 à 160 mμ) de celles trouvées pour cette même couche avec toutes les autres longueurs d'onde (98 mμ). Ceci est dû probablement au fait que le rapport $\frac{e}{\lambda}$ n'est pas suffisamment grand pour ces trois longueurs d'onde pour permettre l'application des formules approchées citées ci-dessus. Il se peut encore que les hypothèses de Schopper et Bauer se trouvent ici vérifiées pour des radiations de longueurs d'onde supérieures à 5 461 Å.

5° **Remarques sur les mesures de variation de phase d'une onde lumineuse lors de sa réflexion, côté support, sur des couches minces d'or et d'argent.** — Les constantes optiques des couches d'or et d'argent étant à présent déterminées, on connaît expérimentalement leur valeur au moment où se produit le saut de phase de 2π. Le tableau II indique quelques-uns des résultats les plus typiques obtenus.

Tableau II

5 461 Å couches d'argent	$e_m = 7{,}2$ mμ	$\nu = 1{,}8$; $\varkappa = 3{,}6$	
	saut de phase		
	$e_m = 10{,}8$ mμ	$\nu = 1{,}0$; $\varkappa = 3{,}7$	
5 085 Å couches d'argent	$e_m = 3{,}9$ mμ	$\nu = 1{,}65$; $\varkappa = 2{,}0$	
	saut de phase		
	$e_m = 7{,}2$ mμ	$\nu = 1{,}4$; $\varkappa = 3{,}5$	
4 800 Å couches d'argent	$e_m = 2{,}6$ mμ	$\nu = 1{,}75$; $\varkappa = 1{,}75$	
	saut de phase		
	$e_m = 3{,}25$ mμ	$\nu = 1{,}5$; $\varkappa = 1{,}8$	
4 358 Å couches d'or	$e_m = 5{,}35$ mμ	$\nu = 1{,}70$; $\varkappa = 0{,}90$	
	saut de phase		
	$e_m = 10{,}55$ mμ	$\nu = 1{,}50$; $\varkappa = 1{,}05$	
4 046 Å couches d'or	$e_m = 4{,}70$ mμ	$\nu = 1{,}55$; $\varkappa = 0{,}95$	
	saut de phase		
	$e_m = 10{,}55$ mμ	$\nu = 1{,}40$; $\varkappa = 1{,}10$	

D'après ce tableau, et à la précision des mesures près, lorsque le saut de phase se produit, l'indice de réfraction ν de la couche, d'abord supérieur à celui du support nu, lui devient égal puis inférieur. Ce résultat n'avait encore jamais été obtenu expérimentalement à ma connaissance.

En réalité, si l'indice de réfraction ν de la couche métallique devient

égal à celui du support nu, il le devient d'après les courbes de la figure 12 pour deux épaisseurs différentes du métal : l'une de ces épaisseurs est inférieure à celle qui correspond au maximum de ν, l'autre lui est supérieure. C'est toujours au voisinage de cette deuxième épaisseur que j'ai observé le saut de phase. Celui-ci se produit exactement au moment où l'épaisseur de la couche augmentant, la réflexion dans le support en quartz sur le métal, qui est d'abord une réflexion d'un milieu moins réfringent sur un milieu plus réfringent, devient une réflexion dans un milieu plus réfringent sur un milieu moins réfringent.

Pour les radiations de longueurs d'onde 4 800 Å, 5 085 Å et 5 461 Å je n'ai pas pu mettre en évidence le saut de phase ; cela n'est pas étonnant puisque l'indice de réfraction de la couche métallique ne dépasse pratiquement pas l'indice du support pour ces longueurs d'onde.

C) Structure des couches très minces d'argent.

J'ai utilisé les résultats obtenus ci-dessus avec des couches très minces d'argent pour essayer de préciser la structure des couches lacunaires. Ce travail a été fait en collaboration avec J. Trompette (27). J'ai utilisé pour cela la théorie émise par E. David et rappelée dans la première partie de ce travail. Mon but a été triple :

1° Préciser, en supposant que les cristallites constituant la couche ont une forme ellipsoïdale, la répartition statistique de ces ellipsoïdes en fonction du rapport de leurs axes.

2° Déterminer les constantes optiques de ces couches pour la radiation de longueur d'onde 3 404 Å, ces constantes n'ayant pas pu être déterminées correctement par la méthode de Malé.

3° Introduire la notion de coefficient de remplissage dans cette théorie et trouver un ordre de grandeur pour les dimensions des microcristallites constituant la couche d'argent.

1° **Répartition statistique des cristallites.** — J'ai pris comme constantes de l'argent à l'intérieur des cristallites, celles déterminées ci-dessus pour la couche d'argent la plus épaisse (ces constantes sont ici très voisines de celles de l'argent massif). J'ai appliqué la théorie de David à quatre couches d'argent d'épaisseurs massiques égales à 0,65, 1,3, 1,95 et 2,6 $m\mu$ et en utilisant les résultats acquis pour cinq radiations de longueurs d'onde respectives égales à 5 780 Å, 5 461 Å, 5 085 Å, 4 800 Å et 4 358 Å.

Connaissant les constantes optiques de ces couches j'ai pu calculer pour chacune d'elles et pour chacune des longueurs d'onde ci-dessus :

a) la valeur f_1 de f correspondant au maximum de $E(f)$ (équation 4, paragraphe 2 : première partie),

b) la valeur $g(f_1)$ correspondante (équation 5 du même chapitre). J'ai pu ainsi tracer les courbes de la figure 11 montrant pour chacune des 4 couches la répartition des ellipsoïdes en fonction du rapport de leurs axes.

Les portions des courbes marquées en pointillé ont été tracées en tenant compte des remarques faites par David ; à savoir :

a) $g(f) \to 0$ si $f \to 0$, c'est-à-dire, d'après les courbes de la figure 1 indiquées par David, si $b/a \to \infty$. Il est en effet évident qu'il ne peut

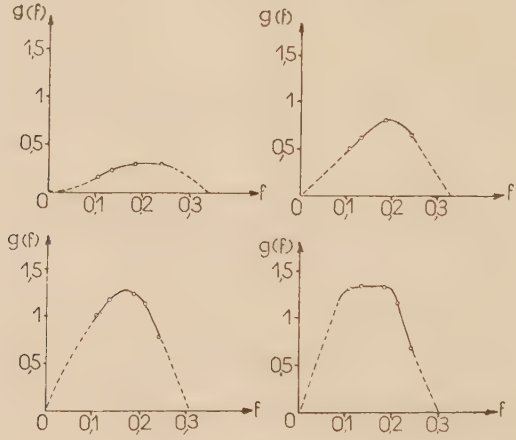


Fig. 11.

pas exister dans la couche des ellipsoïdes dont le rapport des axes soit vraiment infini.

b) $g(f)$ s'annule pour l'une des valeurs de f supérieures à 0,33 (cas de la sphère). On remarquera sur les courbes de la figure 11 qu'il ne paraît exister pour ces couches que très peu de cristallites en forme de sphères, ce qui rend inapplicable ici la méthode de Maxwell-Garnett. On observe sur ces mêmes courbes que le maximum de $g(f)$ augmente lorsque l'épaisseur de la couche augmente, tandis que la valeur correspondante de f semble diminuer de 0,21 à 0,15 environ, et que par suite $\frac{b}{a}$ augmente. Il semble donc que les ellipsoïdes ont une forme de plus en plus aplatie lorsque l'épaisseur de métal augmente.

La fonction $g(f)$ étant déterminée, les courbes de la figure 11 per-

mettent d'intégrer graphiquement les équations (2) et (3) de la théorie et d'obtenir finalement les indices ν et $\varkappa$ d'une couche métallique pour une longueur d'onde quelconque.

2° **Calcul des constantes optiques d'une couche métallique très mince à partir des seules données caractérisant la forme des cristallites.** — J'ai effectué cette intégration graphique pour la radiation de longueur d'onde 3404 Å et j'en ai déduit, pour cette radiation, les constantes optiques des quatre couches étudiées. J'ai utilisé comme intervalle moyen df une valeur de 0,02. Le tableau III indique les résultats obtenus.

Tableau III

e_m (en mμ)	ν	$\varkappa$
0,65	1,22	0,025
1,3	1,09	0,06
1,95	0,96	0,11
2,6	0,87	0,13

Par la méthode de Malé je n'avais pas pu calculer ces constantes pour ces quatre couches très minces. Ces valeurs se raccordent très bien avec celles obtenues par la méthode de Malé pour de plus grandes épaisseurs et pour la même radiation.

3° **Notion de coefficient de remplissage dans la théorie de David.** — Schopper (33) a introduit mathématiquement cette notion de coefficient de remplissage dans la théorie de David pour un cas tout particulier. Comme l'a fait remarquer cet auteur, David calcule le déplacement diélectrique occasionné par l'unité de volume du métal, alors qu'il serait préférable de calculer celui dû à l'unité de volume de la lame elle-même. David effectue donc ses calculs comme si, en fait, le coefficient de remplissage de la couche était égal à l'unité et il pose :

$$\int_0^1 g(f)\,df = 1$$

$g(f)\,df$ représentant le volume dv des cristallites appartenant à l'intervalle df, ce qui est normal puisqu'il ne considère que l'unité de volume de la « substance » de la couche. Or, d'après la figure 11, l'aire comprise entre la courbe $Y = g(f)$ et l'axe des abscisses est différente de

l'unité. J'ai calculé cette surface pour les quatre couches étudiées et le tableau IV montre que ces aires sont de l'ordre de grandeur des coefficients de remplissage correspondants, sauf pour la couche la plus mince.

Tableau IV

e_m (en mμ)	Aire	q
0,65	0,07	0,15
1,30	0,16	0,22
1,95	0,24	0,31
2,6	0,28	0,33

Il est possible de déterminer le rapport $\frac{b}{a}$ des axes des ellipsoïdes correspondant à la plus grande distribution $g(f)$ existant dans chacune des quatre couches d'argent. Supposons que les couches très minces qui sont étudiées ici ne soient formées que d'une seule couche de cristallites posés sur le support en quartz. L'épaisseur de la couche d'argent est alors égale à la dimension de l'axe « a » des ellipsoïdes les plus nombreux existant dans la couche. Cette épaisseur équivalente des couches, c'est-à-dire « a » a été déterminée par la méthode de Malé. $\frac{b}{a}$ et a étant connus on peut avoir une idée assez grossière, compte tenu des hypothèses faites, des dimensions de certains cristallites. Le tableau V indique les résul-

Tableau V

e_m (en mμ)	$e_e = a$ (en mμ)	f	$\frac{b}{a}$	b (en mμ)
0,65	4,3	0,21	2,6	11
1,30	5,7	0,20	2,65	15
1,95	6,3	0,17	3	19
2,6	7,9	0,15	4,5	36

tats obtenus. David (4), au moyen de mesures plus correctes sur la diffusion de la lumière, trouve pour ces cristallites, une longueur de 10 mμ dans la plus grande dimension.

II. — Variation des propriétés optiques de couches minces d'or et d'argent en fonction de la longueur d'onde utilisée. Étude particulière au voisinage de la bande de transparence de l'argent.

Dans le chapitre précédent j'ai étudié, pour plusieurs longueurs d'onde, la variation des propriétés optiques de couches minces d'argent et d'or en fonction de leurs épaisseurs massiques. Il peut être utile de connaître aussi, pour une couche d'épaisseur déterminée, la variation de ses propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde utilisée. Cette étude est en particulier intéressante au voisinage d'une bande de transparence ou d'absorption, par exemple au voisinage de la bande de transparence de l'argent. Il n'existe pas à ma connaissance d'étude complète sur ce sujet. J'étudierai ici successivement le cas de l'argent et celui de l'or.

A) Argent.

Au cours des recherches relatées dans le chapitre précédent, j'avais déjà essayé d'étudier, sur une couche d'argent d'épaisseur connue, la variation de phase Δr en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée.

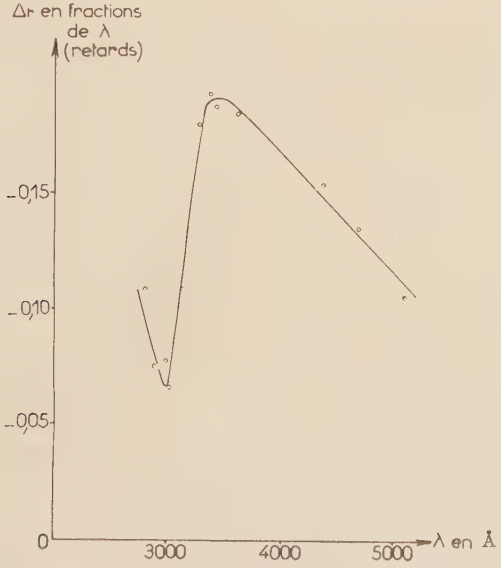


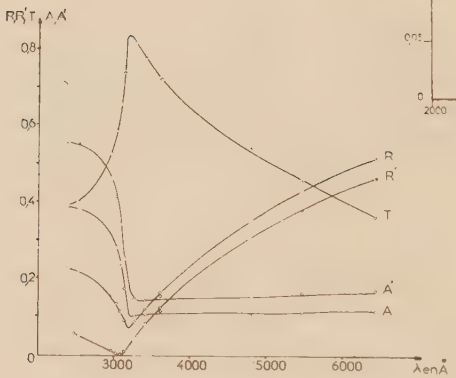
Fig. 12.

La courbe de la figure 12 résume certains des résultats obtenus.

Ces résultats montrent la nécessité d'effectuer des mesures complètes dans un domaine spectral plus étendu. Les mesures ci-dessous répondent à ce but. Elles ont été effectuées sur une couche d'argent d'une vingtaine de millimicrons d'épaisseur. Les conditions de préparation sont analogues à celles des couches d'argent précédentes.

La figure 13 montre comment varient les divers facteurs T, R, R', A et A' en fonction de la longueur d'onde. On note de brusques variations de ces facteurs lorsque la longueur d'onde passe de 3 000 à

Fig. 13.



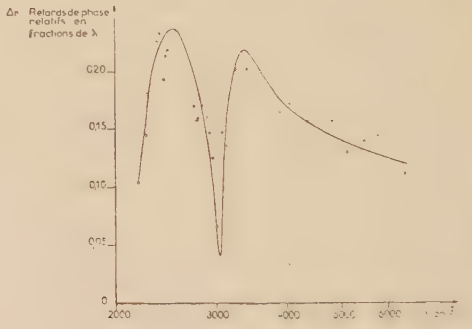


Fig. 14.

3 200 Å, c'est-à-dire au voisinage de la bande de transparence de l'argent. La couche d'argent devient alors presque aussi transparente que son support en quartz. Sabine (32) trouve pour R une courbe analogue qui paraît même atteindre des valeurs inférieures ou égales au facteur de réflexion du support nu, ce qui n'est pas le cas pour la couche étudiée ici. Il est vrai que les résultats obtenus dépendent des conditions dans lesquelles la couche d'argent a été formée et en même temps aussi de son épaisseur. Je montrerai même au chapitre III ci-après, que des couches d'argent formées très lentement peuvent avoir un facteur de réflexion R pratiquement nul pour une épaisseur voisine de 35 mμ. On notera que l'absorption A (ou A') de cette couche d'argent est pratiquement indépendante de la longueur d'onde entre 3 200 et 6 500 Å.

La figure 14 résume l'évolution de la variation de phase côté air Δr en fonction de la longueur d'onde. Le minimum, très aigu, de cette

courbe se produit pour une longueur d'onde voisine de 3 020 Å. Un autre minimum semble exister vers $\lambda = 2\,000$ ou 2 200 Å, limite de mes mesures du côté des faibles longueurs d'onde. Il est à noter que la précision des mesures ne dépasse guère 0,03 pour les longueurs d'onde inférieures à 2 700 Å.

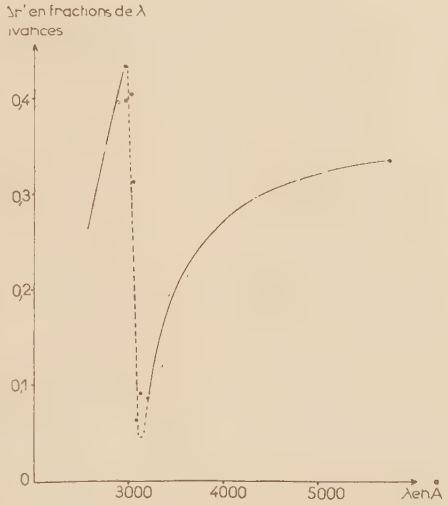


Fig. 15.

La figure 15 montre que la variation de phase côté support $\Delta r'$ subit elle aussi un très brusque changement entre 3 000 et 3 200 Å. Pour préciser la forme de la courbe dans cette région et pour voir en particulier si elle y est continue, on peut calculer par les formules complexes classiques et pour plusieurs longueurs d'onde de cette bande spectrale, les valeurs de $\Delta r'$; il suffit de connaître les indices ν et $\varkappa$ de la couche pour ces longueurs d'onde. Or, les courbes de la figure 16 indiquent les valeurs de ν et de $\varkappa$ obtenues par la méthode de Malé à partir des valeurs expérimentales de T, R, R', Δr et $\Delta r'$ pour douze radiations arbitraires de longueurs d'onde comprises entre 2 378 Å et 6 438 Å. Elles

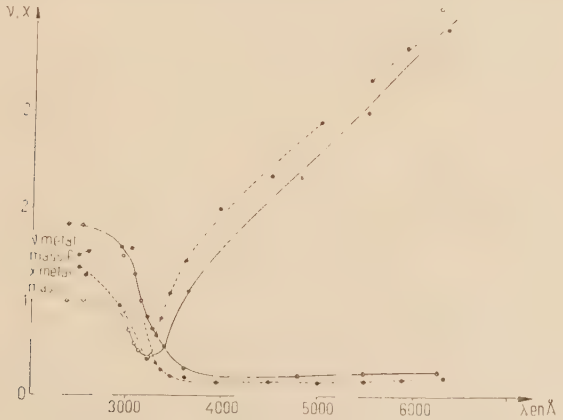


Fig. 16.

permettent donc de connaître, par simple lecture, les valeurs de n et $\varkappa$ correspondant à des radiations quelconques, autres que les 12 longueurs d'onde utilisées expérimentalement et en particulier pour des radiations de longueurs d'onde aussi rapprochées les unes des autres que l'on veut, situées dans la bande de transparence de l'argent. Les résultats ainsi obtenus sont marqués sur la courbe par un point noir. La position du point correspondant à la radiation de longueur d'onde 3 050 Å prouve qu'il n'y a pas alors discontinuité mais bien une variation très rapide mais continue, de $\Delta r'$ en fonction de λ.

Les courbes de la figure 16 montrent la variation des indices n et $\varkappa$ de cette couche en fonction de la longueur d'onde. J'ai déterminé ces indices par la méthode de Malé à partir des mesures qui précèdent. Ces courbes sont analogues à celles publiées par J. Trompette (37). Les courbes en traits discontinus sont tracées à partir des constantes du métal massif indiquées par Minor (18).

Cette étude montre qu'au voisinage de la bande de transparence de l'argent, les propriétés optiques d'une couche mince de ce métal tendent à se confondre avec celles de son support en quartz. En effet, la variation de phase entre une onde lumineuse réfléchie sur le support nu ou sur le support argenté tend à s'annuler aussi bien côté air (Δr) que côté support ($\Delta r'$) tandis que T, R et R′ prennent pour le support argenté des valeurs assez voisines de celles qu'ils ont pour le support nu. Simultanément l'indice d'extinction $\varkappa$ du métal prend sa valeur minimum, peu différente de 0,4, tandis que n passe par des valeurs assez voisines de 1,5.

B) **Or.**

La couche d'or étudiée ici a une épaisseur de 21,1 mμ ; elle a été formée à la vitesse de 3 mμ à la minute.

Les courbes de la figure 17 résument les résultats obtenus pour les facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption.

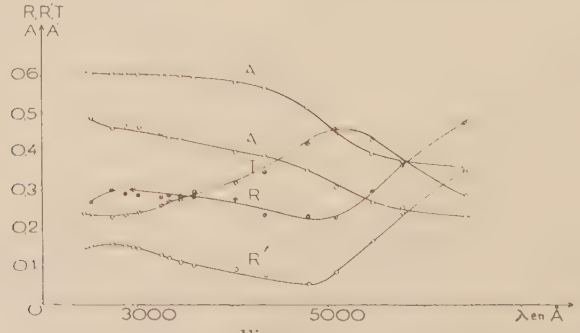


Fig. 17.

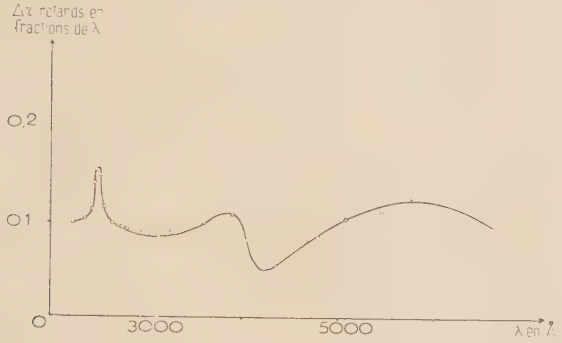


Fig. 18.

Le changement de phase côté air Δr varie lui aussi avec la longueur d'onde (fig. 18). Une brusque variation de pente est à signaler sur cette courbe vers la longueur d'onde 4 000 Å tandis qu'un maximum très aigu se produit pour des longueurs d'onde voisines de 2 500 Å. Seules les mesures de Δr ont pu être effectuées pour des radiations de longueurs d'onde inférieures à 2 536 Å.

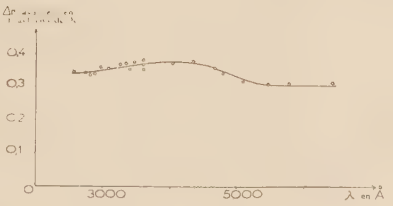


Fig. 19.

Le changement de phase côté support $\Delta r'$ (fig. 19) ne varie que très peu, pour cette couche d'or, lorque la longueur d'onde passe de 2 573 Å à 6 438 Å.

La variation des constantes optiques de cette couche en fonction de la

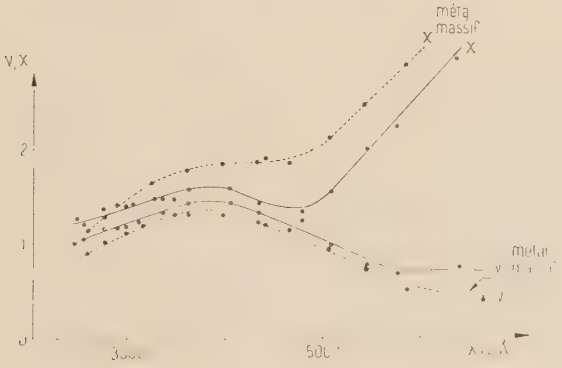


Fig. 20.

longueur d'onde est représentée sur la figure 20. Ces constantes sont toujours déterminées par la méthode de Malé. Les courbes en traits discontinus sont tracées à partir des constantes de l'or massif indiquées par Meier (17). Les deux systèmes de courbes ont sensiblement la même allure. Cette analogie importe seule ici car, d'après P. Rouard et D. Malé (31), on n'atteint pas forcément les constantes du métal massif avec des couches métalliques même très épaisses.

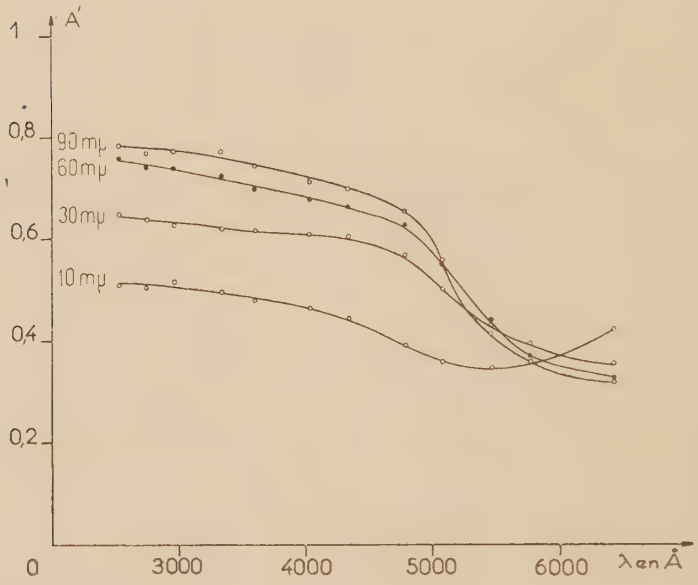


Fig. 21.

La figure 21 montre quelques résultats analogues obtenus pour 4 couches d'épaisseurs égales à 10, 30, 60 et 90 mμ (23). Entre 6 000 et 6 500 Å l'absorption côté support A′ augmente régulièrement lorsque l'épaisseur de la couche diminue de 90 à 10 mμ. C'est ainsi que pour une couche d'or de 10 mμ d'épaisseur et pour la longueur d'onde 6 438 Å, l'absorption A′ est de 0,42, alors que pour une couche d'or de 90 mμ d'épaisseur elle n'est plus que de 0,32. Ce phénomène dépend de la vitesse de formation des couches, comme je le montrerai dans le paragraphe suivant. Il est lié à la structure même des couches.

III. — Influence de la vitesse de formation sur les propriétés optiques de couches minces d'or et d'argent.

Lorsqu'on a déterminé les propriétés optiques d'une couche mince d'épaisseur donnée on cherche souvent à les comparer à celles trouvées par d'autres auteurs. Cette comparaison s'avère généralement fort décevante. Ces divergences sont dues à des différences de structure des diverses couches comparées provoquées par des conditions de préparation ou d'étude différentes. J'ai particulièrement étudié l'influence d'une de ces conditions sur les propriétés optiques des couches minces métalliques : la vitesse de formation des dépôts. J'ai fait varier cette vitesse de formation en modifiant l'intensité du courant de chauffage, c'est-à-dire la température du creuset. En opérant ainsi, toutes les autres conditions restant égales par ailleurs, plusieurs facteurs varient encore en même temps : le nombre de particules vaporisées par unité d'angle solide et de temps et leur vitesse. Ces deux variables sont étroitement liées entre elles et difficilement dissociables. D'ailleurs Levinstein (13) a montré, par diffraction et par microscopie électronique, que cette vitesse des particules n'avait pas d'influence sur la structure des couches. Les résultats que j'expose au chapitre suivant paragraphe 5 sont en accord avec ces conclusions. La température du support des couches doit varier, elle aussi, avec la température du creuset mais ceci n'est appréciable que pour les très faibles vitesses de formation. Quoi qu'il en soit, tout ce chapitre n'est que le résultat d'une première étude systématique des conditions de formation des couches. Une identification et une étude plus précises des divers paramètres intervenant restent encore à faire. Ce sera le but d'un prochain travail.

Les résultats ci-après montrent que les propriétés optiques des couches varient beaucoup avec leur vitesse de formation. C'est ainsi que l'absorption A′ d'une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur peut être multipliée par 25 lorsque la vitesse de formation passe de 25 à 0,8 mμ à la minute ; d'où la nécessité de bien préciser ces conditions de préparation. Jusqu'à présent aucune étude complète faite avec un grand nombre de longueurs d'onde n'a été publiée à ma connaissance. Sennet et Scott (35) ont certes déjà étudié qualitativement, au microscope électronique, l'influence de la vitesse de formation sur la structure des couches minces. Ils ont aussi esquissé une étude quantitative du phénomène mais leurs mesures sont très incomplètes, peu précises, et ils n'ont pu en déduire les constantes optiques des couches utilisées. C'est cette étude que j'ai entreprise sur des couches d'or et d'argent. Ce sont surtout des couches d'or que j'ai étudiées en détail car ce métal est beaucoup moins sujet que l'argent à d'éventuelles altérations chimiques. De plus, j'ai pu vérifier que les couches d'or utilisées n'évoluaient pas pendant toute la durée des mesures, soit plusieurs jours.

A) Couches d'or.

J'appellerai, dans tout ce qui suit, vitesse de formation v d'une couche métallique, le quotient de son épaisseur massique par la durée de la vaporisation. J'étudie ici trois séries de couches minces d'or d'épaisseurs inférieures à 100 mμ et formées respectivement avec des vitesses de 0,8 — 3 et 25 mμ à la minute. Ces couches sont toujours déposées sur des supports en quartz et sous un vide voisin de 10^{-5} mm de mercure. Les mesures sont faites pour cinq radiations, de longueurs d'onde comprises entre 2 536 Å et 6 438 Å.

Chacune des courbes ci-après, présente pour une radiation déterminée et pour les trois vitesses de formation étudiées, les variations de l'une des grandeurs T, R, R′, A, A′, Δr et $\Delta r'$ en fonction de l'épaisseur de la couche.

1° **Résultats relatifs au facteur de transmission T** (fig. 22 et 23). — Pour chacune des couches d'or et pour toutes les radiations utilisées, le facteur de transmission est toujours d'autant plus grand que la vitesse de formation de la couche est plus grande. Cette variation, d'abord faible dans l'ultraviolet, va en s'accentuant lorsque la longueur d'onde augmente ; c'est ainsi que pour $\lambda = 6438$ Å et une couche de 16 mμ d'épaisseur, T passe de 0,18 à 0,51 (il est donc multiplié par 3) lorsque v passe de 0,8 à 25 mμ à la minute.

Ces variations sont, dans l'ultraviolet, sensiblement indépendantes de l'épaisseur de la couche, si bien que les courbes d'une même figure se déduisent les unes des autres par une simple translation parallèle à l'axe des ordonnées.

Pour les plus grandes longueurs d'onde étudiées ici, il n'en est plus de même ; les courbes peuvent alors se déformer plus ou moins suivant la vitesse de formation de la couche. C'est ainsi que la courbe relative à la longueur d'onde 6 438 Å et à la vitesse $v = 25$ mμ à la minute présente un palier très marqué. T conserve alors la même valeur lorsque l'épaisseur de la couche varie de 5 à 12 mμ. Ces déformations sont à peine visibles pour les dépôts obtenus aux vitesses de 0,8 ou 3 mμ à la minute ; elles ne se produisent plus alors que pour des épaisseurs comprises entre 4 et 5 mμ.

2° **Résultats relatifs au facteur de réflexion R** (fig. 22 et 23). — Chacune des courbes relatives au facteur de réflexion R se décompose en deux parties :

a) au-dessous d'une certaine épaisseur, variable avec la longueur d'onde (24 mμ pour $\lambda = 6438$ Å, 10 mμ pour $\lambda = 2967$ Å) ce sont tou-

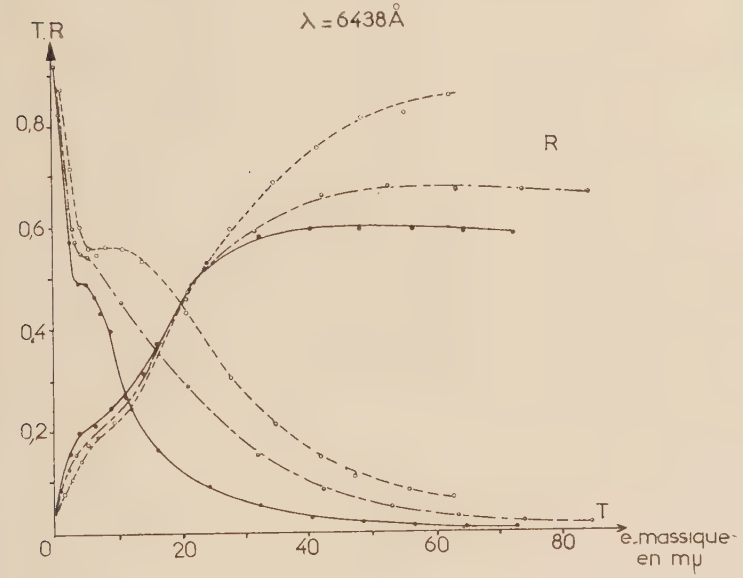

T,R
λ = 6438Å
0,8
0,6
0,4
0,2
0
20
40
60
80
R
T
e.massique en mμ

Fig. 22.

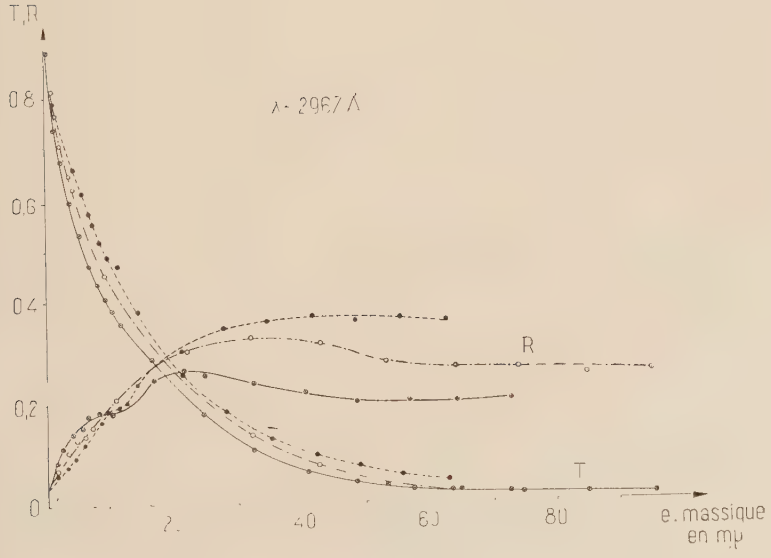

T,R
0,8
0,6
0,4
0,2
0
40
80
R
T
e. massique en mμ

Fig. 23.

jours les couches formées le plus lentement qui réfléchissent le plus ;

b) pour des épaisseurs supérieures, ce sont au contraire les couches formées le plus rapidement qui réfléchissent le plus.

Dans la première partie de ces courbes R varie relativement peu avec la vitesse de formation ; par contre, dans la deuxième partie des courbes, ces variations peuvent être importantes.

Généralement les courbes traduisant les variations du facteur de réflexion R en fonction de l'épaisseur d'une couche métallique, présentent une nette variation de pente pour des épaisseurs voisines de 5 à 10 mμ. Ici encore, comme pour T, ces variations peuvent être plus ou moins marquées suivant la valeur de v. C'est ainsi que pour une vitesse de 0,8 mμ à la minute, on peut observer un palier pour $\lambda = 3341$ Å et même un léger minimum de R pour $\lambda = 2967$ Å et une épaisseur de 10 mμ.

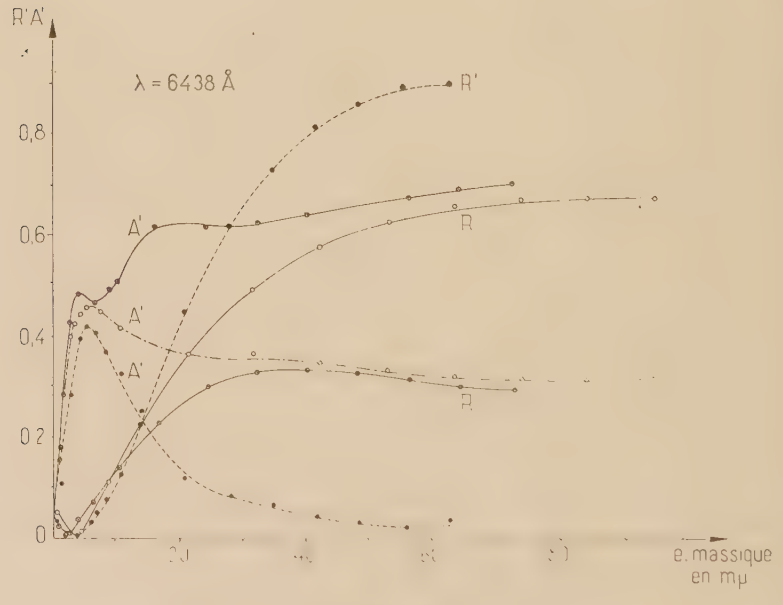


Fig. 24.

Enfin, R peut présenter un maximum d'autant plus net que les couches sont formées plus lentement. C'est ainsi que, pour la longueur d'onde 2967 Å et une vitesse de formation de 0,8 mμ à la minute, une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur réfléchit moins ($R = 0{,}20$) qu'une couche de 22 mμ ($R = 0{,}27$).

3° **Résultats relatifs au facteur de réflexion** R′ (fig. 24, 25 et 26). — Ici encore, au-dessous d'une certaine épaisseur, ce sont les couches formées le plus lentement qui réfléchissent le plus tandis que, pour les couches de plus grandes épaisseurs, c'est l'inverse qui se produit. Par exemple, pour $\lambda = 6438$ Å et une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur, R′ passe de 0,31 à 0,90 lorsque la vitesse de formation passe de 0,8 à 25 mμ à la minute.

R′ peut aussi présenter un maximum d'autant plus net que la vitesse v est plus petite. Pour $\lambda = 3341$ Å et $v = 0{,}8$ mμ à la minute, une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur réfléchit, côté support, moitié moins ($R' = 0{,}07$) qu'une couche d'or de 30 mμ d'épaisseur ($R' = 0{,}15$).

Le minimum de R′ ainsi que l'épaisseur correspondante de la couche d'or, varient avec la vitesse de formation (fig. 26). Ces variations, toujours très faibles, nécessitent des mesures très précises pour être mises en évidence.

4° **Résultats relatifs aux absorptions** A **et** A′ (fig. 24, 25, 27 et 28). — Pour une longueur d'onde quelconque et une épaisseur arbitraire, ce sont toujours les couches formées le plus lentement qui absorbent le plus. Par exemple, pour $\lambda = 6438$ Å et une épaisseur de 60 mμ, A passe de 0,07 à 0,39 si la vitesse v passe de 25 à 0,8 mμ à la minute ; l'absorption A′ varie encore davantage puisque dans les mêmes conditions elle passe de 0,025 à 0,67. L'influence de la vitesse de formation des couches sur les valeurs de A et de A′ s'atténue lorsque la longueur d'onde diminue (fig. 28). Pour les longueurs d'onde inférieures à 5000 Å les absorptions A et A′ augmentent lorsque l'épaisseur de la couche croît. Pour des longueurs d'onde supérieures, les absorptions A et A′ peuvent au contraire diminuer, après être passées par un maximum, lorsque l'épaisseur augmente. C'est alors que l'allure générale des courbes peut être fortement modifiée lorsque la vitesse de formation v varie.

5° **Résultats relatifs à la variation de phase** Δr (fig. 29). — Les courbes ci-jointes se décomposent encore en deux parties :

a) pour des couches d'or d'épaisseurs inférieures à une dizaine de millimicrons, Δr varie assez peu et, compte tenu de la précision des mesures, de façon assez quelconque avec la vitesse de formation des dépôts métalliques ;

b) pour des couches d'or d'épaisseurs supérieures à 10 mμ Δr varie beaucoup plus et de façon plus régulière avec la vitesse de vaporisation du métal. Pour une longueur d'onde quelconque et une épaisseur donnée, ce sont alors les couches formées le plus rapidement qui provoquent les plus forts retards de phase.

C'est dans l'ultraviolet que Δr varie le plus avec v. Je trouve, par

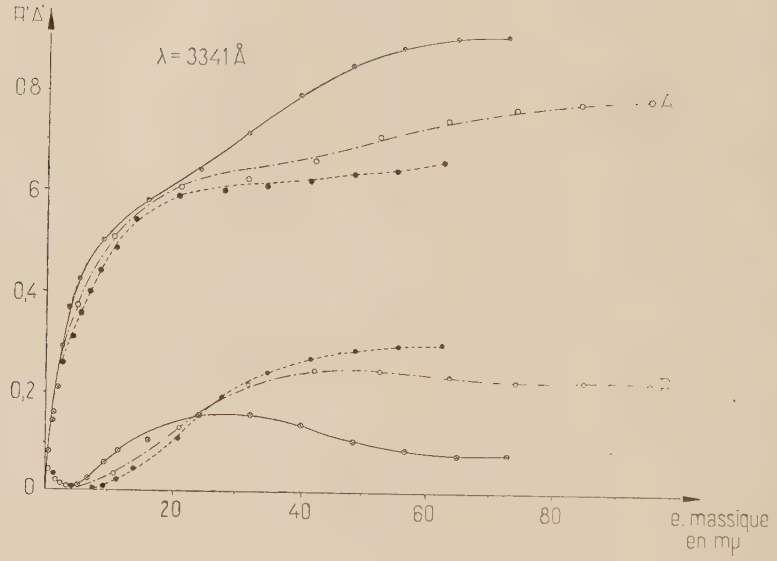

R'Δ'
λ = 3341 Å
0,8
6
0,4
0,2
0
20
40
60
80
e. massique
en mμ

Fig. 25.

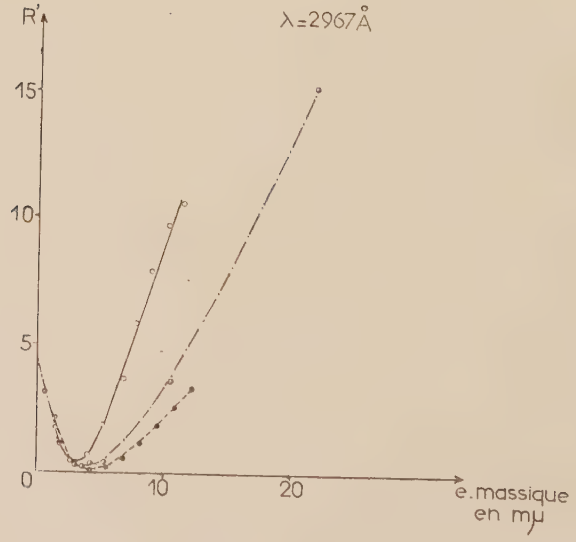

R'
λ=2967Å
15
10
5
0
10
20
e.massique
en mμ

Fig. 26.

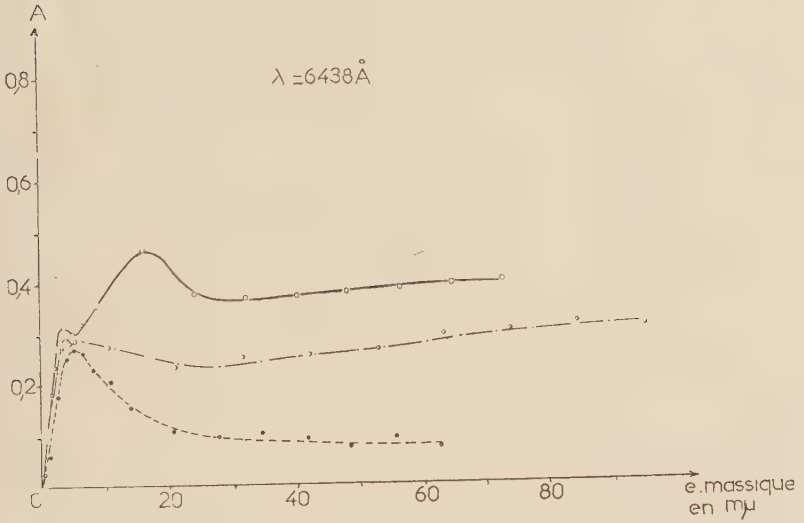

A
λ =6438Å
0,8
0,6
0,4
0,2
0
20
40
60
80
e massique
en mμ

Fig. 27.

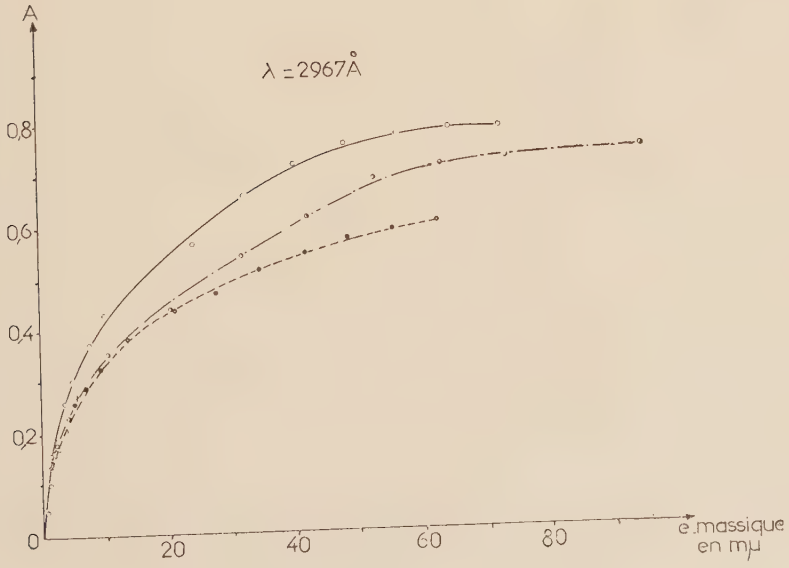

A
λ =2967Å
0,8
0,6
0,4
0,2
0
20
40
60
80
e massique
en mμ

Fig. 28.

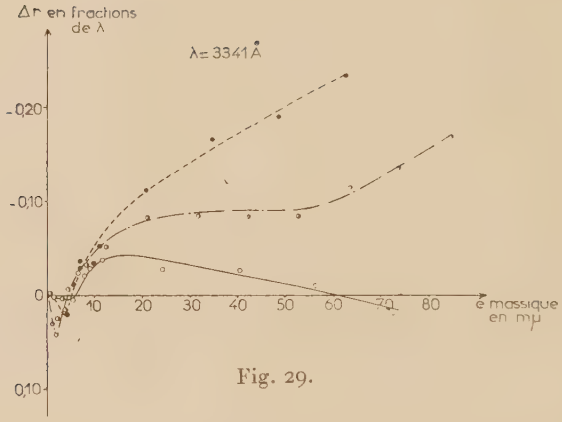


Fig. 29.

exemple, pour $\lambda = 3341$ Å et une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur, que Δr passe de 0 à — 0,22 lorsque la vitesse de formation passe de 0,8 à 25 mμ à la minute. Dans les mêmes conditions, mais pour $\lambda = 5461$ Å, Δr passe de 0,04 à 0,16. Pour la radiation de longueur d'onde 3341 Å et une vitesse de formation de 0.8 mμ à la minute, la variation de phase Δr semble redevenir une avance pour des couches d'épaisseurs supérieures à 60 mμ.

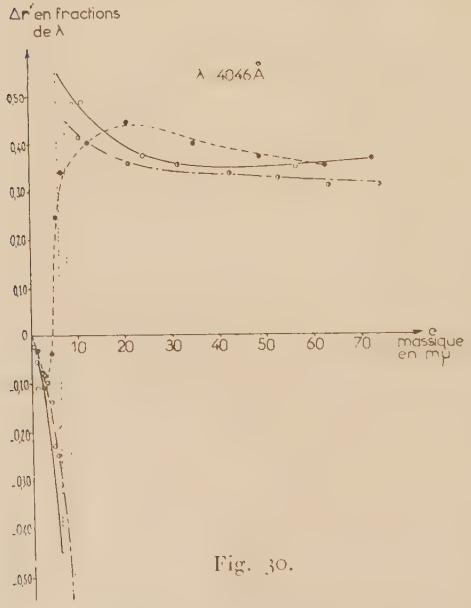


Fig. 30.

6° **Résultats relatifs à la variation de phase** $\Delta r'$ (fig. 30). — L'ensemble des mesures effectuées montre que, pour une radiation déterminée et une couche d'épaisseur donnée, $\Delta r'$ varie assez peu avec la vitesse de formation v, sauf au voisinage du saut de phase lorsqu'il existe. $\Delta r'$ est d'abord un retard pour les couches très minces, puis devient une avance qui tend, pour les couches les plus épaisses, vers une valeur comprise entre 0,30 et 0,40. Cette valeur est à peu près indé-

pendante de la longueur d'onde utilisée et de la vitesse de formation de la couche.

Les résultats relatifs aux radiations de longueurs d'onde 4 046 Å et 3 341 Å montrent que le saut de phase de 2π peut exister ou non suivant la vitesse de formation du dépôt. Pour ces deux radiations en effet le saut de phase existe bien pour des couches d'or formées aux vitesses de 0.8 et 3 mμ à la minute, mais il n'existe plus lorsque cette vitesse atteint 25 mμ à la minute.

7° **Résultats relatifs aux constantes optiques de ces couches.** — Les mesures précédentes permettent de déterminer, par la méthode de Malé, simultanément les constantes optiques et l'épaisseur équivalente

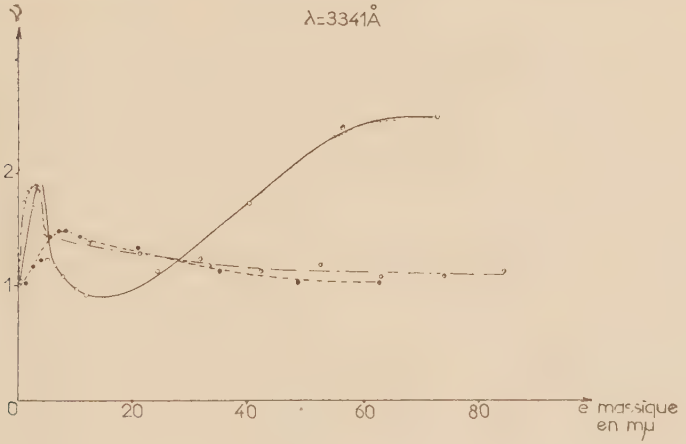


Fig. 31.

des couches d'or étudiées. Les résultats obtenus pour la radiation de longueur d'onde 3 341 Å (fig. 31 et 32) montrent que, pour des couches d'or d'épaisseurs supérieures à 20 ou 30 mμ, l'indice de réfraction ν est d'autant plus grand et l'indice d'extinction χ d'autant plus petit que les couches sont formées plus lentement. Les courbes relatives aux couches formées à la vitesse de 0,8 mμ à la minute présentent, aussi bien pour ν que pour χ, un premier maximum pour une épaisseur de 4 à 5 mμ et un minimum pour des couches de 10 à 15 mμ d'épaisseur. Les résultats ci-joints montrent que les constantes optiques d'une couche mince donnée peuvent varier considérablement suivant la vitesse de formation du dépôt métallique. C'est ainsi que, pour la radiation de longueur d'onde 3 341 Å et une couche de 60 mμ d'épaisseur, ν passe de 2,4 à 1,05 lorsque la vitesse de formation passe de 0,8 à 25 mμ à la minute. Dans les mêmes conditions χ passe de 1 à 1,5. C'est pour les très faibles

valeurs de v que les variations de ν et de $\varkappa$ sont les plus importantes ; ν prend alors pour les couches les plus épaisses des valeurs exceptionnellement grandes.

J'ai signalé dans le paragraphe précédent que le saut de phase de 2π n'existait, pour la radiation de longueur d'onde 3 341 Å, que pour les couches formées aux vitesses de 0.8 et de 3 mμ à la minute. On constate encore, conformément aux remarques faites, chapitre premier, B, para-

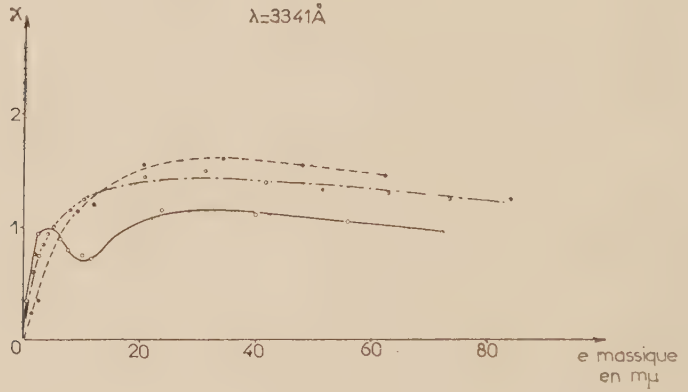


Fig. 32.

graphe 5 de la quatrième partie de ce travail, que c'est seulement pour ces vitesses que l'indice de réfraction ν de la couche passe par une valeur voisine de celle du support nu ; c'est bien alors que se produit le saut de phase observé. Il peut y avoir saut de phase dans d'autres conditions que celles observées ici. P. Rouard, en effet, a montré qu'il pouvait exister un saut de phase pour de faibles variations de $\varkappa$ et un indice de réfraction ν élevé ($\nu = 3$ ou 4) (29).

8° **Variation de la structure des couches avec la vitesse de formation.** — L'examen des résultats précédents montre que, pour une couche d'or d'épaisseur massique inférieure à 5 mμ, la précision des mesures ne permet pas de déceler de grandes variations du coefficient de remplissage q ou de l'épaisseur équivalente e_e en fonction de la vitesse de formation des couches (fig. 33 et 34). Pour une telle épaisseur, ces couches très minces semblent donc aussi lacunaires les unes que les autres, quelle que soit la vitesse de formation. Par contre, pour une épaisseur supérieure à 5 mμ, les couches d'or sont d'autant plus lacunaires c'est-à-dire que « q » est d'autant plus petit que leur vitesse de formation est plus faible.

Une remarque très importante est à faire au sujet des couches for-

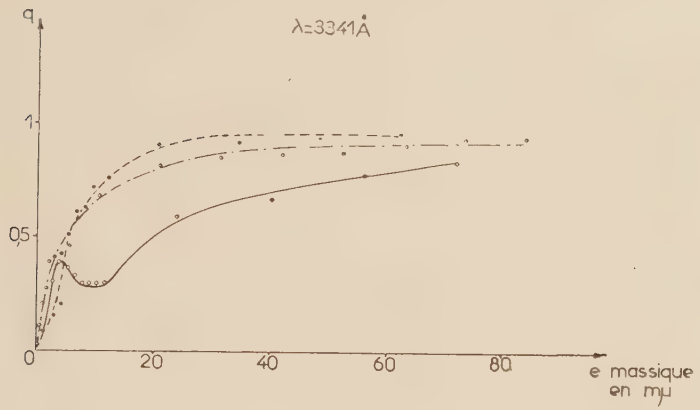


Fig. 33.

mées à la vitesse de 0,8 mμ à la minute : un maximum du coefficient de remplissage apparaît lorsque l'épaisseur de ces couches croît de 0 à 10 mμ. Dans ces conditions, une couche de 10 mμ est plus lacunaire qu'une couche de 4 mμ d'épaisseur. Parallèlement, l'épaisseur *équivalente* des couches d'or, formées à la vitesse de 0,8 mμ à la minute, croît régulièrement lorsque l'épaisseur massique augmente de 0 à 4 ou 5 mμ. Cette épaisseur *équivalente* est alors, pour une couche donnée, sensiblement la même quelle que soit la vitesse de formation. Ensuite, brusquement, lorsque l'épaisseur massique passe de 6 à 10 mμ, l'épaisseur

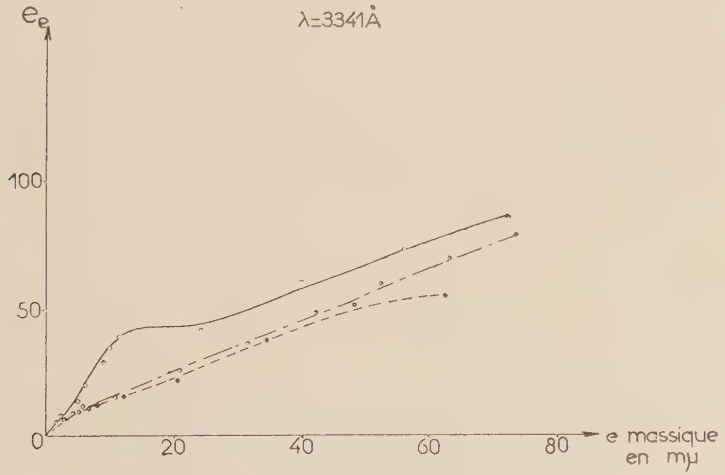


Fig. 34.

équivalente des couches formées lentement croît beaucoup plus que l'épaisseur *équivalente* des couches formées rapidement. Par exemple une couche d'or d'épaisseur massique égale à 10 mμ a une épaisseur *équivalente* voisine de 35 à 40 mμ si $v = 0{,}8$ mμ à la minute ; ou de 14 mμ seulement si $v = 25$ mμ à la minute. Enfin, si l'épaisseur massique e_m augmente au delà de 10 mμ l'épaisseur *équivalente* des couches formées très lentement reste d'abord stationnaire puis augmente à nouveau en se rapprochant de e_m.

Interprétation de ces résultats. — Les couches très minces ($e_m < 5$ mμ) sont toujours très lacunaires et elles croissent de façon analogue, semble-t-il, quelle que soit leur vitesse de formation. Puis, lorsque l'épaisseur massique de la couche augmente, les cristallites paraissent se développer pour les très faibles vitesses de formation, beaucoup plus en hauteur, c'est-à-dire en forme d'aiguilles perpendiculaires à la surface du support en quartz, que parallèlement à la surface de ce support. C'est ce qui peut expliquer que leur épaisseur *équivalente* croisse si rapidement. C'est ce qui se passe au début d'une chute de neige avant que celle-ci ne se « tasse ». Pour des couches formées plus rapidement les cristallites s'aplatissent probablement davantage sous l'action d'un bombardement plus intense dû aux particules métalliques venant se condenser sur le support. Ces cristallites ont alors la forme de « grains » aplatis, et par suite les couches sont moins lacunaires. Ensuite, lorsque l'épaisseur massique augmente, les cristallites des couches formées lentement ne peuvent plus se développer en hauteur par suite de leur instabilité et il semble se produire un certain nivellement. L'épaisseur *équivalente* reste alors sensiblement stationnaire. Si l'épaisseur massique augmente encore, les cristallites ne peuvent plus que croître en s'aplatissant sur cette assise bosselée. Les grains en forme d'aiguilles plus ou moins fines, perpendiculaires au plan du support, ne peuvent, vraisemblablement subsister que sur la couche superficielle et il est impossible de déceler leur présence par la méthode utilisée ici.

C'est exactement ce qu'ont trouvé Sennett et Scott (35) par photographie au microscope électronique, à savoir :

1° les couches sont d'autant plus lacunaires que la vitesse de formation est plus faible ;

2° les cristallites des couches formées lentement tendent à croître, plus que tous les autres, dans une direction perpendiculaire au support de la couche.

Il est très intéressant de vérifier et même de compléter, par des mesures et des calculs, les observations faites au microscope électronique. Cette vérification est une nouvelle preuve des possibilités de la méthode de Malé et laisse bien augurer de la précision des mesures présentées ici.

J'avais d'abord pensé à vérifier par la théorie de David les résultats précédents relatifs à la forme des cristallites. J'aurais dû trouver alors, pour des couches formées à la vitesse de 0,8 mμ à la minute et pour une épaisseur massique voisine de 7 à 8 mμ, une grande proportion de cristallites en forme d'aiguilles. Malheureusement, des mesures dans l'infrarouge, que je n'ai pas pu effectuer, seraient indispensables. De plus, la méthode de David ne peut s'appliquer que pour des couches très minces d'épaisseurs inférieures à 4 ou 5 mμ ; or, les épaisseurs qui sont ici intéressantes, sont de l'ordre de 8 à 10 mμ.

9° **Importance de la vitesse de formation des couches sur leurs propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde utilisée.** — J'ai étudié les propriétés de couches d'or d'épaisseurs massiques égales à 2, 10 ou 60 mμ. Pour les facteurs T, R′ et A′ (par exemple R′ fig. 35) l'influence de la vitesse de formation, sur une couche de 60 mμ d'épaisseur, est plus grande pour les radiations du spectre visible que pour celles du spectre ultraviolet. Par contre, pour cette même couche, les variations de R et de A en fonction de la vitesse de formation sont sensiblement les mêmes, quelle que soit la région spectrale utilisée (25).

On peut faire sur les courbes correspondantes les remarques déjà signalées aux paragraphes 1, 2, 3, 4, précédents. Par exemple, pour des couches de 10 mμ d'épaisseur, ce sont les couches formées le plus lentement qui réfléchissent le plus, tandis que pour une épaisseur de 60 mμ ce sont, au contraire, celles qui réfléchissent le moins.

La relation de Wolter ($nA - A' \simeq 0$) elle-même subit l'influence de

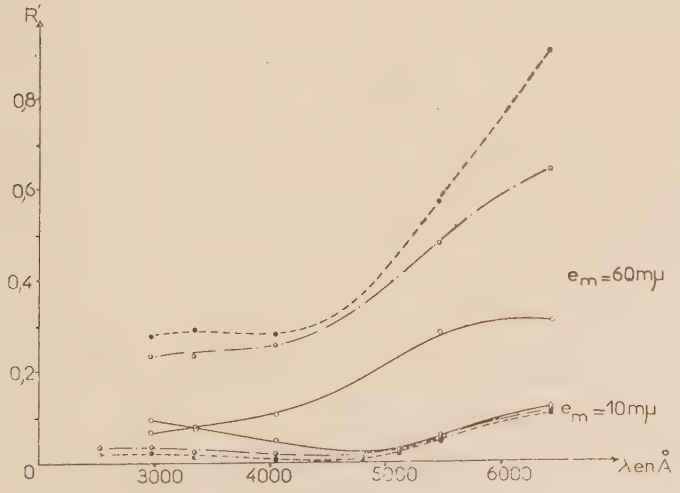


Fig. 35.

la vitesse de formation des couches. Dans le spectre visible, pour des couches d'or formées à la vitesse de 0,8 mμ à la minute, cette relation n'est vérifiée que pour des couches d'épaisseurs inférieures à 5 ou 6 mμ. Par contre, pour des vitesses de 3 ou de 25 mμ à la minute, cette relation est vérifiée dans le spectre visible pour des couches d'épaisseurs plus grandes.

Remarques. — L'influence de la vitesse de formation sur les propriétés optiques d'une couche mince est donc très grande. En particulier, pour $\lambda = 6\,438$ Å et une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur. T passe de 0,01 à 0,07 ; R de 0,60 à 0,85 ; R′ de 0,31 à 0,90 ; A de 0,39 à 0,07 et A′ de 0,67 à 0,02 lorsque la vitesse de formation de cette couche passe de 0,8 à 25 mμ à la minute. Cependant il faut tenir compte du fait que j'ai négligé la lumière diffusée par ces couches. De plus, pour les très faibles vitesses de formation, les couches minces sont très lacunaires ce qui favorise davantage encore une éventuelle action chimique ou mécanique de l'air.

B. — Couches minces d'argent.

J'ai effectué sur des couches d'argent des mesures analogues à celles rapportées ci-dessus pour l'or. J'ai pu mesurer les valeurs de T, R et R′ dans l'infrarouge grâce à l'emploi d'un spectrophotomètre enregistreur Lérès ; ces mesures sont un peu moins précises que celles obtenues dans le spectre visible ou l'ultraviolet mais elles donnent un bon aperçu des phénomènes. Cette étude a été faite sur deux séries de couches minces d'argent, formées respectivement aux vitesses de 0,5 mμ et 50 mμ à la minute, et pour huit radiations de longueurs d'onde comprises entre 2 536 Å et 15 000 Å. La pression, lors de la vaporisation, était de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure et la distance creuset-support des couches de 20 cm environ.

1) **Résultats relatifs aux facteurs T, R et R′.** — a) *Facteurs de transmission T* (fig. 36 et 37). Dans les spectres visible et ultraviolet les couches d'épaisseurs supérieures à 10 mμ, formées à la vitesse de 50 mμ à la minute, ont un facteur de transmission plus élevé que celles formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute. Ces résultats sont comparables à ceux rapportés pour l'or. Pour des épaisseurs inférieures à 10 mμ on obtient parfois le résultat inverse, ce qui ne se produisait jamais pour l'or. Enfin, pour les deux métaux, le maximum relatif de T, lorsqu'il existe (c'est-à-dire ici pour des épaisseurs comprises entre 10 et 20 mμ), est d'autant plus prononcé que les couches sont formées à plus grande vitesse. Ce maximum peut être très important puisque, pour $\lambda = 6\,438$ Å et $v = 50$ mμ à la minute, une couche d'argent de 20 mμ d'épaisseur a un facteur de transmission ($T = 0{,}60$) une fois et demie plus grand que celui d'une couche de 10 mμ d'épaisseur ($T = 0{,}40$).

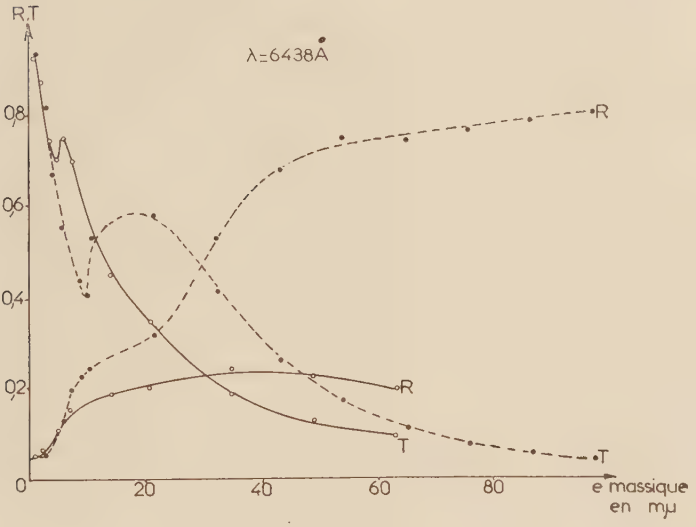


Fig. 36.

Dans l'infrarouge (tableau VI), où les mesures n'ont été effectuées que sur des couches d'argent, ce sont, pour les fortes épaisseurs, les couches formées lentement qui ont le plus fort facteur de transmission. Cet écart est plus grand encore pour $\lambda = 1{,}5\ \mu$ que pour $\lambda = 1\ \mu$.

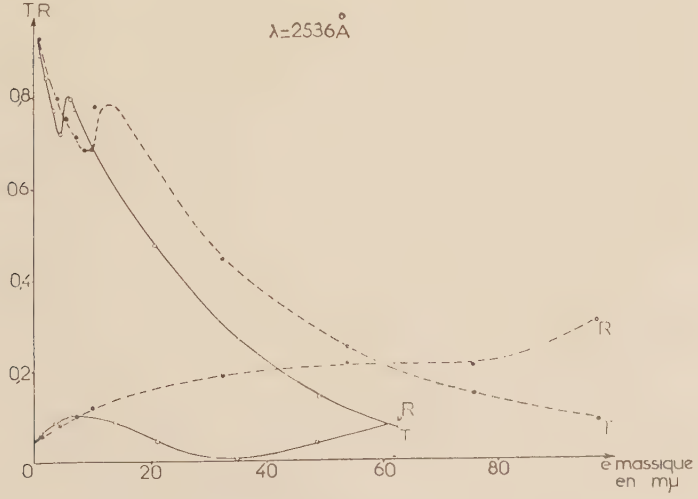


Fig. 37.

Tableau VI

1° Couches d'argent formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute

e_m (en mμ)	λ = 1 μ			λ = 1,5 μ		
	T	R	R′	T	R	R′
1,2		0,047	0,046	0,934	0,045	0,044
3,7	0,933	0,055	0,048		0,048	0,046
6,1	0,851	0,047	0,054		0,047	0,049
7		0,069	0,062		0,053	0,052
21	0,323	0,275	0,142	0,383	0,255	0,104
34,9	0,251	0,321	0,325	0,355	0,281	0,215
48,9	0,232	0,342	0,411	0,325	0,289	0,313
62,9	0,201	0,362	0,362	0,309	0,318	0,393

2° Couches d'argent formées à la vitesse de 50 mμ à la minute

e_m (en mμ)	λ = 1 μ			λ = 1,5 μ		
	T	R	R′	T	R	R′
1,5	0,937	0,046				
4,4	0,877	0,061		0,936	0,047	0,045
7,4	0,641	0,142	0,031	0,811	0,093	0,042
10,3	0,460	0,200	0,042	0,578		0,038
10,8				0,653	0,133	0,016
32,4	0,196	0,765	0,709	0,096	0,863	0,867
54,1	0,079	0,845	0,835	0,038	0,920	
75,7	0,061	0,783	0,644	0,028	0,914	0,893
97,3	0,075	0,792	0,601	0,041	0,914	0,795

b) *Facteur de réflexion côté air R.* — Comme pour l'or, les couches d'argent épaisses formées à la vitesse de 50 mμ à la minute réfléchissent plus que celles formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute. Pour les couches de faible épaisseur c'est parfois l'inverse qui se produit, comme pour l'or, mais les résultats sont moins nets dans le cas de l'argent, et très souvent les valeurs de R sont alors les mêmes pour les deux vitesses de formation étudiées.

Une remarque importante est à faire pour les couches formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute et les trois plus courtes longueurs d'onde utilisées ici : le facteur de réflexion côté air R peut s'annuler (fig. 37) pour des couches relativement épaisses (35 mμ pour $\lambda = 3261$ Å ou

Note : L'auteur tient à la disposition des lecteurs qui voudraient en prendre connaissance les tableaux numériques des résultats expérimentaux.

$\lambda = 2\,536$ Å et 48 à 50 mμ pour $\lambda = 2\,967$ Å). On a là de véritables couches antireflets pour ces radiations. Les courbes relatives à la variation de R en fonction de l'épaisseur, présentent alors, pour $\lambda = 3\,261$ Å en particulier, un début d'oscillation tout comme s'il s'agissait de couches transparentes.

c) *Facteurs de réflexion côté support R'* (fig. 38 et 39). — Les mêmes observations que pour l'or sont encore valables. Seule la radia-

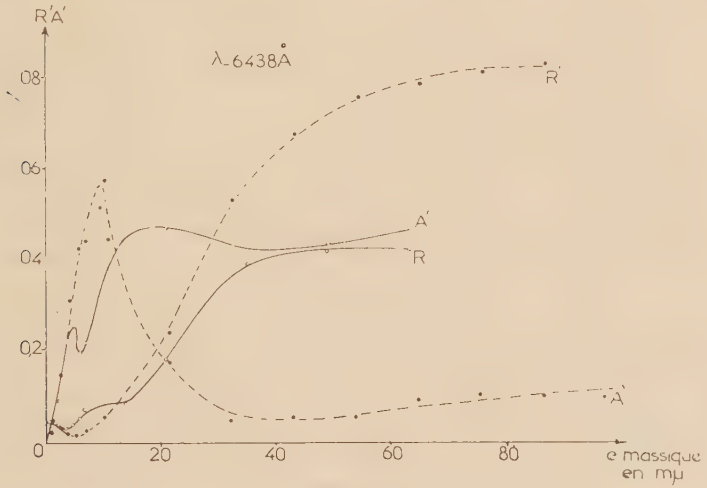


Fig. 38.

tion de longueur d'onde 4 046 Å donne un facteur de réflexion R' qui est pratiquement toujours, même pour les faibles épaisseurs, plus élevé pour $v = 50$ mμ à la minute que pour $v = 0{,}5$ mμ à la minute.

Le minimum de R' n'apparaît pas dans l'infrarouge pour $v = 0{,}5$ mμ à la minute, R' reste alors constamment supérieur au facteur de réflexion du support nu. Ce minimum réapparaît pour cette vitesse de formation et pour toutes les radiations du spectre visible et de l'ultraviolet. Un deuxième minimum (fig. 39) de R' apparaît pour les couches formées à vitesse lente et pour les deux radiations de longueurs d'onde 2 967 Å et 2 536 Å. Ce deuxième minimum tend vers 0 pour $\lambda = 2\,967$ Å. il se produit pour des épaisseurs d'argent de 55 à 65 mμ.

2) **Résultats relatifs aux facteurs d'absorption A et A'** (fig. 38, 39 et 40). — Pour des couches d'argent d'épaisseurs supérieures à une dizaine de millimicrons on obtient des résultats analogues à ceux trouvés pour l'or : les couches formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute absorbent beaucoup plus la lumière que celles formées plus rapidement. Pour des couches d'argent d'épaisseurs inférieures à 10 mμ c'est souvent l'inverse

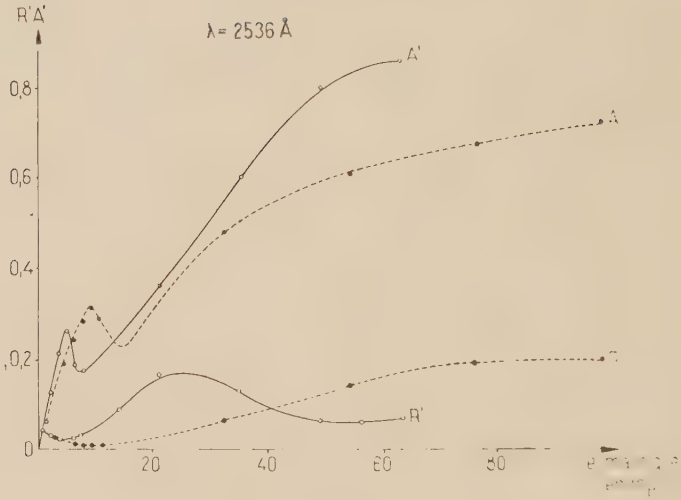


Fig. 39.

qui se produit, contrairement à ce que j'ai trouvé pour l'or. Pour une radiation quelconque et une couche d'argent d'épaisseur donnée, A varie plus que A′ lorsque v passe de 0,5 à 50 mμ à la minute. C'était l'inverse qui se produisait pour l'or.

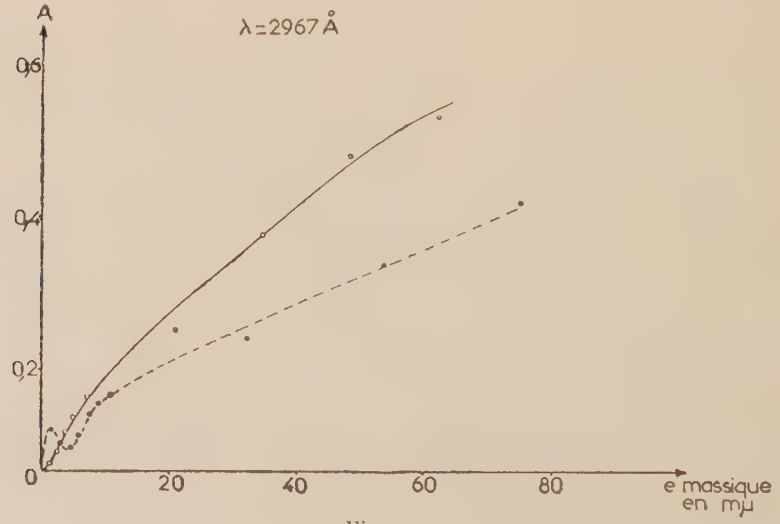


Fig. 40.

3) **Remarques.** — Les résultats précédents confirment dans l'ensemble ceux obtenus pour les couches d'or. Cependant, pour les couches très minces d'argent, ce ne sont pas toujours celles qui sont formées le plus rapidement qui ont les plus grands facteurs de transmission et les plus petits facteurs de réflexion. Pour l'or aucune exception n'avait été observée. Il faut alors remarquer que ces couches très minces sont aussi les plus lacunaires et les plus fragiles, et que l'argent est beaucoup plus vulnérable que l'or à toute action chimique de l'air ; or, les mesures durent plusieurs jours. De plus, l'action chimique de l'air et l'évolution des couches d'argent sont sans doute plus ou moins grandes suivant la vitesse de formation des couches. C'est pourquoi j'ai surtout étudié en détail l'or, métal moins vulnérable que l'argent. J. P. David a effectué des mesures analogues mais sous vide et uniquement dans le spectre visible (5).

IV. — Étude comparative sous vide, puis à l'air, des propriétés optiques de couches minces d'or. Vieillissement des couches. Remarques sur l'influence de la distance creuset-support des couches.

J'ai encore utilisé l'or pour cette étude, de façon à limiter le plus possible le nombre des facteurs pouvant modifier les propriétés optiques des couches lorsqu'on les étudie successivement sous vide (dès la fin de la vaporisation) puis à l'air.

Les couches dont il est question dans ce chapitre ont été préparées et étudiées sous vide, à l'aide de l'appareillage décrit dans la troisième partie de ce travail, chapitre II.

Ces mesures sont plus longues à effectuer sous vide qu'à l'air, aussi peut-on craindre davantage une évolution des couches entre le début et la fin des mesures, par suite d'une cristallisation plus ou moins marquée du métal (20) (21). Si une évolution continue existait elle rendrait impossible toute étude d'ensemble des propriétés optiques d'une couche sous vide. Dans une première série d'expériences je n'ai donc utilisé qu'une seule radiation de longueur d'onde 4 800 Å, pour suivre éventuellement une évolution rapide des couches.

1) **Évolution et vieillissement des couches minces d'or.** — J'ai préparé une couche d'or d'épaisseur égale à 11,7 mμ sous un vide de de 8.10^{-5} mm de mercure et avec une vitesse de formation de 26 mμ à la minute. J'ai mesuré, toujours sous le même vide, le facteur de transmission T en un même point de cette couche, de 5 minutes en 5 minutes environ, pour la radiation de longueur d'onde 4 800 Å. La première mesure a été faite 7 minutes après le début de la projection et la der-

nière 43 minutes après. Durant cet intervalle de temps, le facteur de transmission T a été trouvé rigoureusement constant et égal à 0,518.

Une autre mesure, effectuée toujours sous le même vide, mais 5 heures après, a donné exactement la même valeur. J'ai alors effectué plusieurs séries de mesures de T, R et R′ échelonnées dans le temps et sous diverses pressions ; le tableau VII résume les résultats obtenus.

Ces résultats montrent que, pour cette radiation, le facteur de transmission T reste rigoureusement constant durant 5 heures lorsqu'on maintient la couche sous vide. De plus, les mesures effectuées une quinzaine de jours après, successivement sous vide, puis à la pression atmosphérique, donnent sensiblement les mêmes résultats. Ces observations

Tableau VII

Temps écoulé depuis le début de la vaporisation	T	R	R′	Pression en mm de mercure
7 minutes	0,518			8×10^{-5}
De 5 en 5 minutes jusqu'à 43 minutes	0,518			
5 heures	0,518	0,180	0,032	8×10^{-5}
15 jours	0,514	0,187	0,031	Sous pression atmosphérique depuis 12 jours
	0,519	0,187	0,031	10^{-3}
	0,518	0,187	0,031	Pression atmosphérique

semblent donc montrer que, pour la radiation utilisée, l'évolution et le vieillissement de cette couche d'or sont négligeables aussi bien à l'air que sous vide (du moins après les 7 premières minutes suivant la condensation du métal).

Pour l'argent certains auteurs (22) ont mis en évidence une évolution de la couche sous vide, suivie d'une évolution plus importante de la couche lorsqu'on l'expose à l'air. Ces auteurs pensent que cette deuxième évolution est due en partie à une action chimique de l'air, action d'autant plus importante que la couche est plus mince donc plus lacunaire (la surface de contact du métal avec l'air est alors d'autant plus grande). On peut remarquer que, pour des couches très minces d'épaisseurs comprises entre 5 et 10 mμ formées très lentement, les cristallites en forme d'aiguilles perpendiculaires au plan du support sont très nombreux, ce qui augmente la surface de contact du métal avec l'air et favorise une évolution encore plus rapide de la couche métallique.

Dans le cas de l'or et pour la radiation considérée cette évolution n'existant apparemment pas, j'ai pu effectuer l'étude ci-après.

Tableau VIII

e_m (en mμ)	e_e (en mμ)	q	T	R	R′	Δr′	ν	χ
		Sous vide						
0,5	12,5	0,04	0,875	0,061	0,029	— 0,047	1,20	0,25
3,2	19,2	0,17	0,778	0,085	0,009	— 0,085	1,25	0,50
4,7	28,4	0,17	0,434	0,204	0,061	+ 0,377	1,25	1,20
14,2	42	0,34	0,283	0,265	0,118	+ 0,361	1,20	1,25
23,7	57,5	0,41	0,182	0,296	0,181	+ 0,365	1,15	1,30
36,3	87	0,42	0,105	0,260	0,219	+ 0,381	0,95	1,10
54,5	108	0,51	0,052	0,255	0,236	+ 0,365	1	1,20
		A l'air						
0,5	9,6	0,05	0,879	0,061	0,034	— 0,017	1,25	0,35
3,2	18,3	0,17	0,764	0,091	0,010	— 0,048	1,15	0,55
4,7	26,4	0,18	0,453	0,204	0,050	+ 0,416	1,25	1,25
14,2	43	0,33	0,289	0,259	0,108	+ 0,406	1,25	1,20
23,7	63	0,38	0,149	0,281	0,161	+ 0,349	1,30	1,25
36,3	85	0,43	0,104	0,230	0,173	+ 0,327	1,20	1,10
54,5	100	0,55	0,052	0,208	0,165	+ 0,305	1,30	1,15

2) **Action mécanique de l'air sur des couches d'or en fonction de leur épaisseur.** — J'ai mesuré les divers facteurs T, R, R′ et la variation de phase Δr′ de couches minces d'or, d'épaisseurs inférieures à 55 mμ, successivement sous le vide même sous lequel elles ont été préparées puis une vingtaine d'heures après les avoir exposées à l'air. J'ai comparé les résultats obtenus. Ces couches ont été préparées et étudiées sous une pression de 8×10^{-5} mm de mercure environ ; leur vitesse moyenne de préparation était de 2,5 mμ à la minute ; la distance du creuset au support des couches était toujours de 30 cm avec l'appareillage utilisé ici. Le tableau VIII indique les résultats obtenus pour la radiation de longueur d'onde 4 800 Å.

Nota : Dans tout ce qui suit, les courbes en pointillé sont relatives aux mesures faites sous vide et les courbes en trait plein sont relatives aux mesures faites à l'air.

Le facteur de transmission T d'une couche d'or d'épaisseur inférieure à 55 mμ est sensiblement le même lorsqu'on le mesure sous vide ou à l'air.

Les facteurs de réflexion R et R′ (fig. 41) des couches d'épaisseurs inférieures à une dizaine de millimicrons ne varient pas davantage lorsqu'on expose le métal à l'air. Par contre, pour des épaisseurs supérieures, les facteurs de réflexion d'une couche donnée diminuent lorsqu'on la met au contact de l'air.

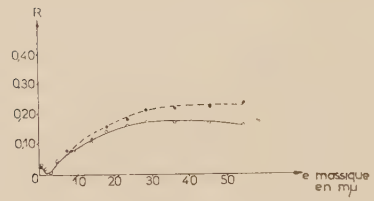


Fig. 41.

M. Perrot et J. Tortosa (19) (36) trouvent des résultats analogues mais valables pour toutes les épaisseurs, en étudiant des couches d'argent ou de gallium. Cette diminution des facteurs de réflexion est ici d'autant plus importante que l'épaisseur d'or est plus grande. Ces résultats ne contredisent pas ceux du paragraphe précédent qui étaient précisément obtenus pour la même radiation et pour une faible épaisseur : 11,7 mμ.

Les mêmes observations peuvent être faites à propos des variations de phase $\Delta r'$ (fig. 42). Aucun saut de phase n'a pu être mis en évidence pour cette radiation, que la couche soit ou non exposée à l'air.

L'indice d'extinction $\varkappa$ de ces couches paraît être le même qu'elles soient sous vide ou à l'air. Par contre l'indice de réfraction ν (fig. 43) est sensiblement plus petit lorsque la couche est étudiée sous vide, du moins pour des épaisseurs supérieures à une dizaine de millimicrons.

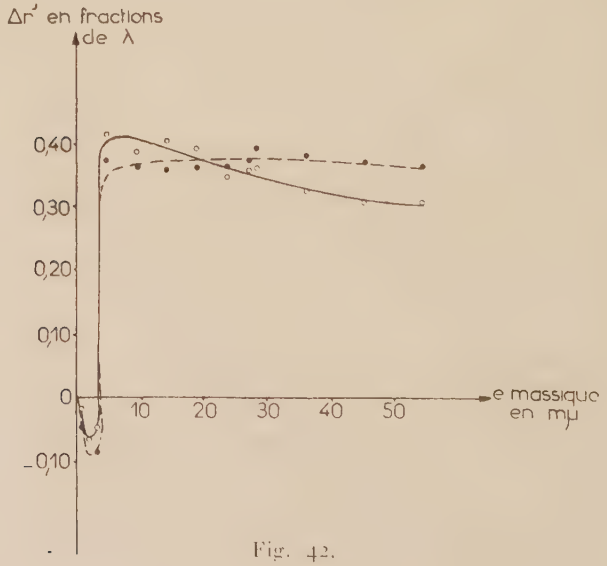


Fig. 42.

Là encore les écarts entre les deux séries de mesures augmentent avec l'épaisseur des couches.

Les courbes de la figure 44 montrent, pour la radiation de longueur d'onde 4 358 Å, la variation de Δr en fonction de l'épaisseur de couches d'or étudiées sous vide puis à l'air. Ces résultats ont nécessité le réglage sous vide d'un étalon de Perot-Fabry à l'aide de l'appareillage décrit précédemment. Les couches utilisées spécialement pour cette étude ont été formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute et sous un vide de 9.10^{-5} mm de mercure. Δr est encore une avance pour une épaisseur d'or de 25 mμ à cause de la très faible vitesse de formation utilisée ici.

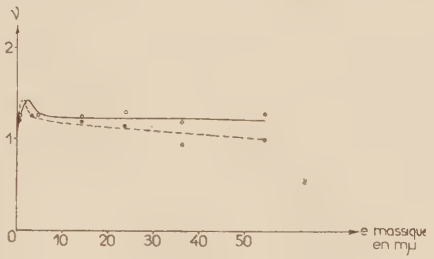


Fig. 43.

3° **Étude de l'action mécanique de l'air sur une couche mince d'or, suivant la longueur d'onde utilisée.** — Dans une deuxième série d'expériences, j'ai montré que l'action de l'air sur les propriétés optiques d'une couche d'or était plus ou moins apparente suivant la longueur d'onde de la radiation utilisée. J'ai étudié pour cela, au moyen de plusieurs radiations, les propriétés optiques de deux couches d'or préparées simultanément sur le même support en quartz, donc dans les mêmes conditions. L'une de ces couches avait une épaisseur de 8,1 mμ, l'autre une épaisseur de 45 mμ. Leur vitesse de formation était dans les deux cas de 3 mμ à la minute. Toutes les autres conditions de formation étaient analogues à celles indiquées pour la couche précédente. Toutes les mesures sous vide ont été faites dans la journée, les mesures à l'air ont été faites 72 heures après.

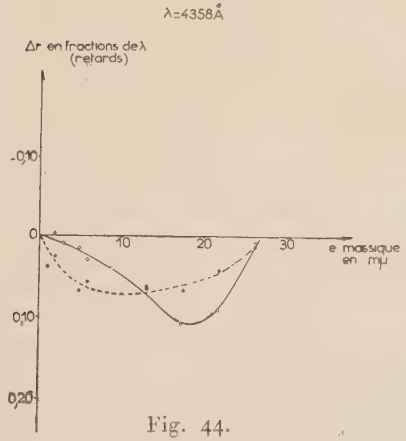


Fig. 44.

Les résultats confirment ceux trouvés aux paragraphes 1 et 2 pour la radiation de longueur d'onde 4 800 Å. On constate de plus, avec les conditions de formation exposées, que :

1° le facteur de transmission d'une couche d'or de 45 mμ d'épaisseur est pratiquement le

même qu'on le mesure sous vide ou à l'air et cela pour toutes les radiations utilisées. Pour une couche moins épaisse (8 mμ), le facteur de transmission est, pour une radiation donnée, plus élevé lorsqu'on étudie la couche à l'air que lorsqu'elle est sous vide, sauf au voisinage de $\lambda = 4800$ Å où les deux valeurs sont les mêmes (fig. 45 *a*) ;

2° le facteur de réflexion côté air R est, pour la couche la plus mince (fig. 45 *a*) et pour une radiation donnée, plus élevé lorsqu'on le mesure sous vide qu'à l'air sauf encore au voisinage de la radiation $\lambda = 4800$ Å où les deux valeurs sont les mêmes. Pour la couche la plus épaisse (fig. 45 *b*) ce sont tantôt les mesures effectuées sous vide, tantôt

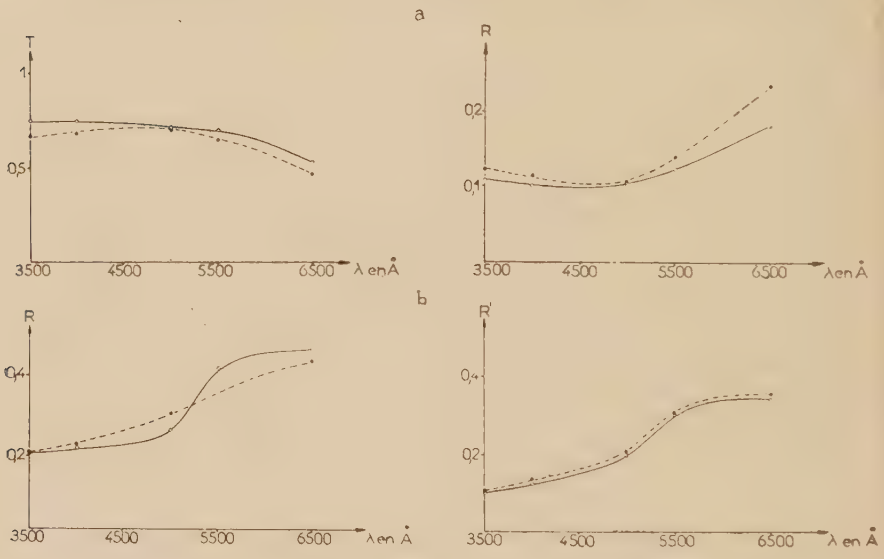


Fig. 45.

celles effectuées à l'air qui donnent les plus fortes valeurs de R suivant la radiation utilisée ;

3° le facteur de réflexion côté support R′ est le même pour la couche la plus mince qu'on le mesure sous vide ou à l'air, quelle que soit la radiation utilisée. Pour une couche plus épaisse, ce sont les mesures sous vide qui permettent d'obtenir les plus grandes valeurs de R′ (fig. 45 *b*).

4° **Interprétation des résultats.** — Je trouve par la méthode de Malé, à la précision des mesures près, la même épaisseur équivalente et le même coefficient de remplissage pour une couche d'or étudiée sous vide ou à l'air. Il semble donc logique de conclure que l'action méca-

nique de l'air sur ces couches n'est pas due à une simple compression du métal s'effectuant sur toute l'épaisseur de la couche. Elle serait due plutôt à une modification de la structure interne des couches, ou de leur état de surface. Elle peut s'expliquer par la création de couches superficielles de structures et de coefficients de remplissage différents de ceux de la couche elle-même. P. Bousquet (3) a été aussi amené à envisager l'existence de telles couches. Il laisse lui aussi entendre que leur présence pourrait être due à l'action mécanique de l'air.

5° **Remarque : influence de la distance séparant le creuset du support des couches.** — On peut se demander aussi si deux couches de même épaisseur, préparées dans les mêmes conditions de vide mais à des distances différentes du creuset, ont des propriétés optiques différentes.

Aussi, durant une vaporisation, j'ai projeté simultanément l'or sur deux supports en quartz situés à des distances différentes du creuset ; ces supports restant quand même tous les deux voisins de la verticale issue du centre du creuset.

L'un de ces supports, situé à 30 cm du creuset, a reçu ainsi une couche d'or (A) de 28,4 mμ d'épaisseur massique ; l'autre, situé à une distance de 15 cm du même creuset, s'est recouvert durant le même temps d'une couche (B) de 47,5 mμ d'épaisseur.

Le temps de vaporisation est le même pour les deux couches. La vitesse de formation de ces couches ne dépend plus ici, contrairement à ce qu'on avait au chapitre III, que du nombre de particules se condensant par unité de surface et de temps, sur des supports placés à différentes « altitudes » par rapport au creuset.

J'ai effectué sur les deux couches préparées simultanément, puis exposées à l'air, les mesures de T, R et R′ (tableau IX).

Tableau IX

Distance creuset-support	e_m (en mμ)	T	R	R′
Couche A : 30 cm	28,4	0,141	0,280	0,177
Couche B : 15 cm	47,5	0,067	0,700	0,195
Couche A_1 : 30 cm	47,5	0,062	0,215	0,170

Les courbes du paragraphe 2 permettent, par simple lecture, de connaître les facteurs T, R et R′ d'une couche A_1 de même épaisseur que la couche B et préparée dans des conditions analogues mais à 30 cm du creuset. Seule la durée de la vaporisation est augmentée pour obtenir une couche A_1 plus épaisse que la couche A. Les vitesses de

formation des couches A_1 et B ne diffèrent que parce que le nombre de particules arrivant par unité de surface et de temps est différent sur les deux supports.

On constate que les valeurs de T, R et R′ sont plus grandes pour la couche préparée à 15 cm du support que pour celle de même épaisseur mais préparée simultanément à 30 cm du support. Donc les valeurs de T, R et R′ sont d'autant plus grandes pour une couche donnée, que le nombre de particules se condensant sur la lame par unité de temps et par unité de surface est plus grand. J'ai été amené au chapitre III à des conclusions analogues en faisant varier non seulement le nombre de particules se condensant sur l'unité de surface du support et par unité de temps mais encore leur vitesse. Il semble donc que la remarque faite par Levinstein (13) se confirme : la vitesse d'émission des particules n'a pratiquement pas d'influence sur la structure des couches.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Je me suis proposé dans le présent travail d'étudier, en incidence normale, les propriétés optiques de couches minces d'or et d'argent exposées à l'air. J'en ai déduit de façon systématique les constantes optiques de telles couches préparées dans des conditions précises. J'ai effectué les mesures dans les spectres visible, ultraviolet et parfois aussi infrarouge.

Cette étude m'a montré que ces propriétés optiques pouvaient beaucoup varier suivant les conditions de formation des couches. J'ai essayé de prévoir le sens de ces variations lorsqu'on modifie certaines de ces conditions. J'ai pu utiliser et interpréter quelques-uns de ces résultats pour avoir une idée sur la structure de certaines couches absorbantes.

Dans la première partie de ce travail, je rappelle une théorie due à E. David qui permet d'étudier directement, et de façon approchée, les propriétés optiques d'une couche métallique très mince à partir de sa structure granulaire.

Dans la deuxième partie, j'indique le principe des mesures effectuées et celui de la détermination des constantes optiques.

Dans la troisième partie, je décris les appareils utilisés. J'ai, en particulier, réalisé un appareillage permettant d'étudier de façon très précise les diverses propriétés optiques d'une couche mince sous vide immédiatement après sa formation. Cet appareillage permet l'assemblage et le réglage sous vide d'un étalon de Perot-Fabry. Il peut donc servir à mesurer la variation de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit de l'atmosphère raréfiée sur le métal, ce qui n'avait jamais été fait à ma connaissance.

Dans la quatrième partie, je présente les résultats obtenus. J'étudie

d'abord de façon systématique les propriétés optiques de couches minces d'or et d'argent préparées dans des conditions de formation bien précisées et faciles à reproduire. Les résultats de ces mesures m'ont permis de déterminer simultanément, par la méthode de Malé, les constantes optiques et l'épaisseur *équivalente* de ces couches. J'ai pu ainsi dresser un véritable tableau des constantes optiques de ces métaux en couches minces d'épaisseurs inférieures à 100 mμ et pour de nombreuses radiations des spectres visible et ultraviolet. En raison du grand nombre de mesures effectuées j'ai pu étudier, pour plusieurs épaisseurs de ces métaux, la variation de ces propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde utilisée. Ces mesures sont particulièrement intéressantes au voisinage de la bande de transparence de l'argent : 3 100 à 3 200 Å. Elles montrent que les brusques variations des propriétés optiques de l'argent dans cette région spectrale traduisent de non moins brusques variations de ses constantes optiques. Les propriétés d'un support transparent argenté se rapprochent alors beaucoup de celles du support nu.

J'ai vérifié la théorie de David sur des couches très minces d'argent d'épaisseurs inférieures à 5 mμ. J'ai pu en déduire quelques indications sur leur structure lacunaire et déterminer dans quelle mesure cette théorie pouvait rendre compte de la notion de coefficient de remplissage.

J'ai pu à nouveau vérifier l'existence, tantôt dans le spectre visible, tantôt dans le spectre ultraviolet, du brusque saut de phase de 2π d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans le support transparent sur le métal. J'ai pu constater expérimentalement, au cours de l'ensemble des nombreuses mesures effectuées, que ce saut de phase se produit ici chaque fois que l'indice de réfraction de la couche métallique d'abord supérieur devient égal puis inférieur à celui du support.

On sait que l'ensemble des propriétés optiques d'une couche mince dépend essentiellement de sa structure et par là même des conditions dans lesquelles elle a été préparée. J'ai donc essayé de préparer et d'étudier les couches métalliques en faisant varier un seul des facteurs définissant ces conditions de préparation. J'ai choisi principalement comme variable un facteur pouvant être modifié dans de grandes proportions et dont l'importance est apparue essentielle pour les propriétés optiques des couches minces : leur vitesse de formation. J'ai étudié particulièrement l'or, métal très peu sensible à l'action chimique de l'air. J'ai fait aussi une étude moins détaillée sur l'argent, métal plus facilement altérable mais dont l'importance est très grande pour les applications. J'ai montré, en particulier, que pour des couches épaisses d'or, le facteur de transmission T, les facteurs de réflexion côté air R et côté support R′, sont toujours d'autant plus élevés que la couche métallique a été préparée à plus grande vitesse. La couche

absorbe beaucoup plus la lumière (côté air ou côté support) lorsque la vitesse de formation est lente que lorsqu'elle est rapide.

Du point de vue des variations de phase, l'influence de la vitesse de formation a aussi une grande importance : l'existence même du saut de phase de 2π y est liée. La variation de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur le métal (Δ^r) est un retard qui est d'autant plus important que la vitesse de formation de la couche est plus grande.

J'ai étudié, pour différentes vitesses de formation, la variation des constantes optiques de couches d'or en fonction de leur épaisseur. Cette étude m'a permis de suivre l'évolution de la structure d'une couche préparée très lentement, au fur et à mesure de sa constitution. Je trouve en particulier que lorsque l'épaisseur de cette couche augmente de 4 à 12 mμ, les microcristallites qui la constituent se développent beaucoup plus « en hauteur », dans une direction perpendiculaire au support que dans le plan de celui-ci. L'épaisseur *équivalente* de la couche augmente alors anormalement vite. Elle tend ensuite à se stabiliser un moment lorsque les cristallites recommencent à se développer surtout dans une direction parallèle au plan du support, puis elle augmente à nouveau en se rapprochant constamment et lentement de l'épaisseur massique. Je trouve par ailleurs que l'indice de réfraction d'une couche d'or est d'autant plus grand que sa vitesse de formation est plus petite. L'indice d'extinction suit généralement une progression inverse.

Les résultats obtenus avec l'argent confirment, dans leur ensemble, les conclusions ci-dessus. J'ai mesuré les facteurs de réflexion et de transmission de couches minces d'argent dans le domaine de l'infrarouge pour $\lambda = 1\ \mu$ et $\lambda = 1{,}5\ \mu$. J'ai montré expérimentalement l'existence d'un minimum, parfois pratiquement nul, du facteur de réflexion côté air R analogue à celui trouvé par P. Rouard pour le facteur de réflexion côté support R'. De tels minimums peuvent, on le sait, se produire lorsque l'indice d'extinction devient très petit. Ce minimum n'a lieu ici que pour des couches de 30 à 50 mμ d'épaisseur, formées très lentement (à la vitesse de 0,5 mμ à la minute par exemple). Je ne l'ai trouvé, d'autre part, que pour des radiations de longueurs d'onde comprises entre 2 536 Å et 3 261 Å. Les courbes montrant les variations des facteurs de réflexion R et R' en fonction de l'épaisseur de telles couches paraissent présenter alors des oscillations tout comme s'il s'agissait de couches transparentes. Pour ces longueurs d'onde, parfois très éloignées (2 536 Å par exemple) de celles correspondant à la bande de transparence de l'argent, l'indice d'extinction de telles couches doit être assez faible.

J'ai étudié l'action mécanique de l'air sur des couches minces d'un métal difficilement altérable par voie chimique : l'or. J'ai mesuré, pour la radiation de longueur d'onde 4 800 Å, les propriétés optiques de

couches d'or d'abord sous le vide même sous lequel elles ont été préparées puis à l'air. J'ai trouvé que pour une couche d'or d'épaisseur supérieure à une dizaine de millimicrons, les facteurs de réflexion de transmission et la variation de phase à la réflexion dans le support sur le métal diminuent lorsqu'on expose la couche à l'air. L'indice d'extinction $\varkappa$ de ces couches ne paraît pas varier tandis que leur indice de réfraction ν est sensiblement plus petit lorsque la couche est étudiée sous vide que lorsqu'elle est étudiée à l'air. Pour des épaisseurs inférieures à 10 mμ aucune variation sensible n'est trouvée du moins avec les procédés d'investigation utilisés ici, bien que ces couches semblent être *a priori* les plus vulnérables. Il faudrait peut-être conclure à une modification, sous la seule pression de l'air, de l'état de surface de la couche, c'est-à-dire à la création d'une couche superficielle très mince ayant en particulier une densité différente de celle du reste de la couche. L'épaisseur *équivalente* totale de la couche (même épaisse) ne paraît pas en effet être affectée sensiblement par la pression atmosphérique.

J'ai étudié l'influence de l'action mécanique de l'air sur les propriétés optiques d'une couche mince en fonction de la radiation utilisée. Cette étude montre que l'effet de la pression atmosphérique sur les propriétés optiques d'une couche mince peut être différent suivant la radiation utilisée. Il n'y a pas une simple diminution de l'épaisseur de la couche, mais une variation sélective de ses constantes optiques.

Tout ce travail peut être encore considérablement développé. Il montre néanmoins toute l'importance qu'il y a à préciser scrupuleusement les conditions de formation des couches minces. Il permet, dans une certaine mesure, de se placer dans les meilleures conditions possibles pour obtenir des couches ayant sensiblement les propriétés désirées.

(Laboratoire de Physique générale
Faculté des Sciences,
Place Victor-Hugo, Marseille 3e).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Abelès (F.). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1954, **238**, 882.
(2) Bauer (G.). — *Ann. Phys.*, 1934, **19**, 434.
(3) Bousquet (P.). — *Ann. Phys.*, Fr., 1957, **2**, 163.
(4) David (E.). — *Z. Phys.*, Deutsch., 1939, **114**, 389.
(5) David (J.-P.). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1959, **248**, 1139.
(6) Faust (R. C.). — *Philos. Mag.*, G.-B., 1950, **41**, 1298.
(7) Forsterling (K.). — *Gohrckes Handb. Phys. Optik*, I_2, 794.
(8) Heavens (O. S.) et Smith (S. D.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, **47**, 469.
(9) Ishiguro (K.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 789.
(10) Jacquinot (P.), Brochard (J.), Giacomo (J.) et Roizen (S.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1951, **12**, 632.

(11) Lallemand (A.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1949, **10**, 235.
(12) Lenouvel (F.). — *Thèse Doct. Sci. Phys. Paris*, 1953.
(13) Levinstein (H.). — *J. appl. Phys.*, U. S. A., 1949, **20**, 306.
(14) Lissitsa (M. P.) et Cvelykh (N. G.). — *Opt. i Spektrosk. S. S. S. R.*, 1957, 2674.
(15) Malé (D.). — *Ann. Phys.*, Fr., 1954, **9**, 10.
(16) Maxwell-Garnett (J. C.). — *Philos. Trans. r. Soc.*, London, Sér. A, 203, 385.
(17) Meier (W.). — *Ann. Phys.*, Deutsch., 1910, **31**, 1017.
(18) Minor (R. S.). — *Ann. Phys.*, Deutsch., 1903, **10**, 582.
(19) Perrot (M.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1950, **11**, 395.
(20) Perrot (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1947, **224**, 1629.
(21) Perrot (M.) et Arcalx (M^lle). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1949, **229**, 1139.
(22) Perrot (M.) et Tortosa (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1957, **244**, 1347.
(23) Philip (R.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1959, **20**, 535.
(24) Philip (R.). — *In Opt. Acta*, Fr. (*sous presse*).
(25) Philip (R.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1959, **20**, 742.
(26) Philip (R.) et Rivoira (R.). — *J. Phys. Radium*, Fr. (*sous presse*).
(27) Philip (R.) et Trompette (J.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1957, **18**, 92.
(28) Rouard (P.). — *Ann. Phys.*, Fr., 1937, **7**, 291.
(29) Rouard (P.). — *Cah. Phys.*, Fr., 1941, Sér. 1, 25.
(30) Rouard (P.), Malé (D.) et Trompette (J.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1953, **14**, 587.
(31) Rouard (P.) et Malé (D.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1953, **14**, 584.
(32) Sabine (G. B.). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 1939, **55**, 1064.
(33) Schopper (H.). — *Z. Phys.*, Deutsch., 1951, **130**, 565.
(34) Schopper (H.). — *Z. Phys.*, Deutsch., 1952, **131**, 215.
(35) Sennett (R. S.) et Scott (G. D.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 203.
(36) Tortosa (J.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1957, **18**, 281.
(37) Trompette (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1956, **242**, 1496.
(38) Wolter (H.). — *Z. Phys.*, Deutsch., 1937, **105**, 269.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET C^ie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4125. — 7-1960.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'ionosphère.

Vu et approuvé :

Marseille, le 15 février 1960.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. ROUARD.

Vu et permis d'imprimer :

Aix, le 19 février 1960.

Le Recteur de l'Académie d'Aix,
Président du Conseil de l'Université,

J. BLACHE.

PHILIP